

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI
C 0 8 G	69/12	C 0 8 G
	63/193	69/12
	73/10	63/193
	73/14	73/10
	73/16	73/14
		73/16

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-513475	(71) 出願人	ザ ユニバーシティ オブ アクロン アメリカ合衆国オハイオ 44325 アクロン イースト ビュクテル アベニュー 302
(36) (22) 出願日	平成7年(1995)10月12日	(72) 発明者	ハリス フランク ダブリュー アメリカ合衆国オハイオ 44313 アクロン ディーブウッド ドライブ 1872
(86) 翻訳文提出日	平成9年(1997)4月11日	(72) 発明者	チェン ステフェン ゼット ディー アメリカ合衆国オハイオ 44303 アクロン タミアミ トレイル 497
(86) 国際出願番号	PCT/US95/13551	(74) 代理人	弁理士 木村 正巳 (外1名)
(87) 国際公開番号	WO96/11967		
(87) 国際公開日	平成8年(1996)4月25日		
(31) 優先権主張番号	08/322,314		
(32) 優先日	1994年10月13日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M, C, NL, PT, SE), CA, JP, KR, MX		

(54) 【発明の名称】 負の複屈折性リジッドロッド重合体フィルム

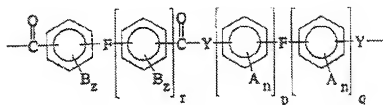
## (57) 【要約】

リジッドロッドバックボーンを有する可溶性重合体であって、フィルムの製造に使用される際、自己配向プロセスを受け、これにより、重合体のバックボーンがフィルムの表面に対して多少平行に整列するようになる。この面内配向の結果、負の複屈折を發揮するフィルムとなる。面内配向の度合及びこれにより負の複屈折の度合は、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(アミド-イミド)及びポリ(エステル-イミド)を含む種類の重合体のバックボーンのリニアリティー及び剛性を重合体のバックボーン鎖中の置換基の選択を介して変化させることによって制御される。重合体のバックボーンのリニアリティー及び剛性を増大させることによって、面内配向の度合及びこれに関連する負の複屈折の度合が増大し、逆に、重合体のバックボーンのリニアリティー及び剛性を低減させることによって負の複屈折を低減できる。

## 【特許請求の範囲】

1 ポリアミド、ポリエステル、ポリ(アミド-イミド)及びポリ(エステル-イミド)となる群から選ばれるリジッドロッド重合体から調製された液晶表示装置で使用される負の複屈折性フィルムであつて、該フィルムが0.001〜0.2の負の複屈折率を有し、フィルムの複屈折率がバックボーン鎖の剛性及びリニアリテーターの制御により重合体の面内配向の度合を制御することによって決定され、重合体フィルムのバックボーン鎖の剛性及びリニアリテーターが大きければ大きいほど、重合体フィルムの負の複屈折率の値が大きいものとなるものであることを特徴とする、負の複屈折性フィルム。

## 2 重合体が、一般式(1)

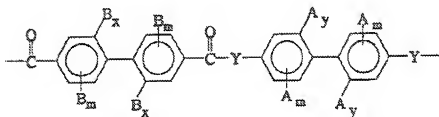


[式中、Fは、共有結合、 $\text{C}_2$ アルケニル基、ハロゲン化 $\text{C}_2$ アルケニル基、 $\text{CH}_2$ 基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基(ここで、Xは、ハロゲン(すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素)又は水素である)、 $\text{CO}$ 基、 $\text{O}$ 原子、 $\text{S}$ 原子、 $\text{SO}_2$ 基、 $\text{Si}(\text{R})_2$ 基(ここで、 $\text{R}$ は、 $\text{C}_{1-3}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基である)、又は $\text{N}(\text{R})$ 基(ここで、 $\text{R}$ は前記と同意義である)となる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニ

ル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；Bは、ハロゲン、 $\text{C}_{1-3}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基(ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、 $\text{C}_{1-3}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある)となる群から選ばれるものであり；nは0〜4の整数であり；zは0〜3の整数であり；Aは、水素、ハロゲン、 $\text{C}_{1-3}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、 $\text{C}_{1-3}$ のチオアルキル基、 $\text{OR}$ (ここで、 $\text{R}$ は前記と同意義である)のアルコキシ基、ア

キルエステル基、 $C_{1-12}$ アリールエステル基又はその置換誘導体、 $C_{1-12}$ アリールアミド及びその置換誘導体なる群から選ばれたものであり； $p$ は0～3の整数であり（ここで、 $p$ が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）； $q$ は1～3の整数であり（ここで、 $q$ が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）； $r$ は0～3の整数であり（ここで $p$ が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；及び $Y$ はO及びNHでなる群から選ばれたものである]で表される繰返し単位を有するポリアミド及びポリエステルでなる群から選ばれたものである、請求項1記載の重合体。

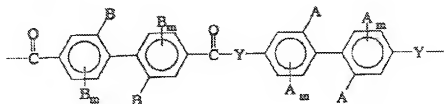
3  $r$ 及び $q$ が1であり、ビフェニル環系の少なくとも1つが2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (II)



（式中、Fがカルボニル基又はY基に対してパラ配向の共有結合であり、 $m$ が0～3の整数であり；さらに、 $x$ 及び $y$ が0～1の整数であり、ただし、 $x$ 及び $y$ が共に0であることはない）に示されるように表される、請求項2記載の重合体

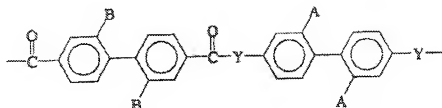
4  $m$ が0～2の整数である、請求項3記載の重合体。

5 ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (III)



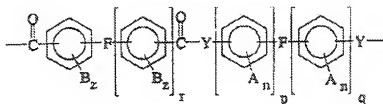
に示されるように表される、請求項4記載の重合体。

アミド及びポリエステル繰返し単位が、一般式 (IV)



に示されるように表される、請求項5記載の重合体。

7 重合体がポリ(アミドイミド)及びポリ(エステルイミド)となる群から選ばれるものであり、前記ポリ(アミドイミド)のポリアミド成分が2価の酸とジアミンとの反応生成物であり、前記ポリ(エステルイミド)のポリエステル成分が2価の酸とジオールとの反応生成物であり、これらポリアミド及びポリエステル成分が、一般式 (I)

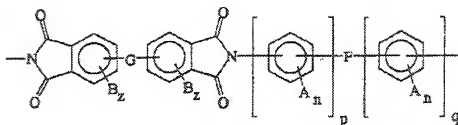


[式中、Fは、共有結合、 $C_2$ アルケニル基、ハロゲン化 $C_2$ アルケニル基、 $CH_2$ 基、 $C(CX_2)_2$ 基(ここで、Xは、ハロゲン(すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素)又は水素である)、CO基、O原子、S原子、 $SO_2$ 基、 $Si(R)_2$ 基(ここで、Rは、 $C_{1-8}$ アルキル基、 $C_{1-8}$ ハロゲン化アルキル基である)、又はN(R)基(ここで、Rは前記と同意義である)となる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；

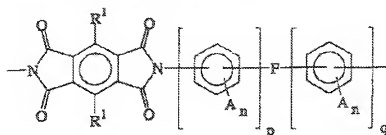
Bは、ハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基(ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある)となる群から選ばれるものであり；nは0~4の整数であり；zは0~3の整数であり；

Aは、水素、ハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基、ニトロ

る)のアルコキシ基、アリール基又は置換アリール基(たとえば、ハロゲン化アリール基)、 $C_{1-9}$ アルキルエステル基、 $C_{1-12}$ アリールエステル基又はその置換誘導体、 $C_{1-12}$ アリールアミド及びその置換誘導体でなる群から選ばれるものであり； $p$ は0～3の整数であり(ここで、 $p$ が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである)； $q$ は1～3の整数であり(ここで、 $q$ が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである)； $r$ は0～3の整数であり(ここで $p$ が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである)；及びYはO及びNIIでなる群から選ばれるものである]で表される繰返し単位を有するものであり；ポリイミド成分が、(1)ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物(これにより、一般式(V))



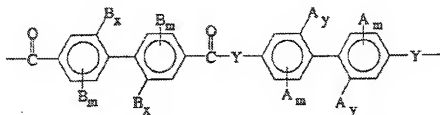
[式中、さらに、Gは、共有結合又は結合、 $CH_2$ 基、 $C(CX_3)_2$ 基(ここで、Xはハロゲン(すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素)又は水素である)、CO基、O原子、S原子、 $SO_2$ 基、 $Si(R)_2$ 基(ここで、Rは $C_{1-9}$ アルキル基、 $C_{1-9}$ ハロゲン化アルキル基である)、又はN(R)基(ここで、Rは前記と同意義である)でなる群から選ばれるものであり；さらに、Gはカルボニル官能基に対してγ又はδ位にある]に示されるポリイミド繰返し単位を生成する)及び(2)ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物(これにより、一般式(VI))



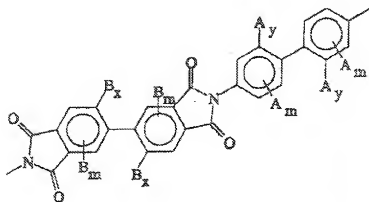
[式中、 $R^1$ は、H、フェニル基、アルキル化フェニル基（ここで、アルキル基は $C_{1-20}$ ハロゲン化フェニル基、 $C_{1-20}$ アルキル基及び $C_{1-20}$ ハロゲン化アルキル基から選ばれる）でなる群から独立して選択さ

れる置換基である]に示されるポリイミド繰返し単位を生成する）でなる群から選ばれるものである、請求項1記載の重合体。

8  $x$ 及び $q$ がポリアミド及びポリエステル成分については1であり、ビフェニル環系の少なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式(II)



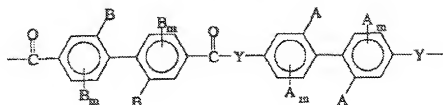
(式中、 $q$ がカルボニル又は $Y$ 基に対してパラ配向の共有結合であり及び $m$ が0～3の整数であり；さらに、 $x$ 及び $y$ が0～1の整数であり、ただし、 $x$ 及び $y$ の両方が0となることはない)に示されるように表され；及びポリイミド成分について、ビフェニル環系の少なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリイミド繰返し単位の繰返し単位が、一般式(VII)



(ここで、 $x$ 及び $y$ は前記と同意義である)に示されるように表される、請求項7記載の重合体。

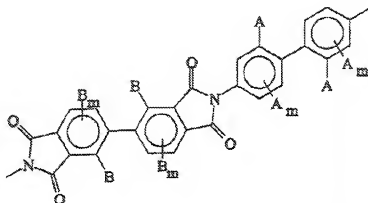
10 ポリアミド及びポリエステル成分に関するビフェニル環系の両方が2及び2

’位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (III)



に示されるように表され、及びポリイミド成分の繰返し単位が2及び2’位で置

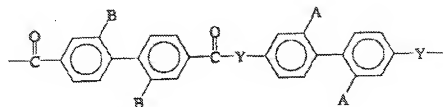
換されており、これにより、一般式 (VIII)



で表される、請求項9記載の重合体。

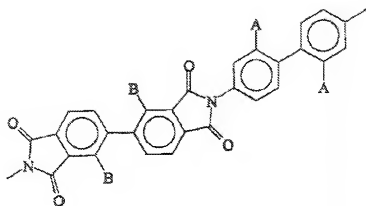
11 ポリエステル及びポリアミド成分のビフェニル環系が、それぞれ、ただ1対

の置換基を有し、これにより、繰返し単位が、一般式 (IV)



に示されるように表され、ポリイミド成分の繰返し単位が2及び2’位で置換さ

れており、これにより、一般式 (IX)



に示されるように表される、請求項10記載の重合体。





度によって変動し、大きい視角では品質の低いイメージとなる。しかしながら、液晶セルと組合せて光学補償エレメントを導入することによって、望ましくない角度効果 (angular effect) を補正することができ、これにより、他の場合に可能なものよりも大きい視角でより高いコントラストを維持できる。

要求される光学補償の種類は、使用する表示装置の種類に左右される。標準的なブラック表示装置 (black

display) では、ツイストネマチックセル (twisted nematic cell) が偏光子 (それらの透過軸は相互にかつ該セルの裏 (すなわち、見る者から離れているセルの側) の液晶のディレクター (director) の配列に対して平行である) の間に置かれる。非励起状態 (電圧がかけられていない状態) では、バックライトからの正常な入射光は第 1 の偏光子で偏光され、セルを通過する間に、その偏光方向がセルのツイスト角によって回転される。ツイスト角は  $90^\circ$  に設定され、従って、光はアウトプット偏光子によってブロックされる。照らせるべき表示装置の部分に電圧を選択的にかけることによって、パターンが表示装置上に描かれる。

しかしながら、大きい角度で見る際、標準的なブラック表示装置の暗い (非励起) 領域は、このような角度で液晶層を通過する光に関する角度依存リターゲント効果のため、すなわちオフノーマル入射光が偏光の角度依存変化を感知するため明るくなる。ツイストセルのものと同様の光学シンメトリーを有するが、その効果を逆転させる補償エレメントを使用することによってコントラストを回復できる。1つの方法は、アクティブ (active) 液晶層の次に逆のヘリシティのツイストセルを設けることである。他の方法は、1以上のA-プレートリターゲータ補償装置 (A-plate retarder compensator) を使用することである。これらの補償方法は、補償エレメントがツイストネマチッ

クセルと光学的シンメトリーを分配することにより働く。これらは両方とも、正常な光の伝播方向に対して直角の異常軸を有する一軸複屈折性物質である。これらの補償のための試みは、要求される光学的シンメトリーをもつ物質の入手容易

リターダーはポリビニルアルコールの如き重合体の延伸 (stretching) によって容易に製造される。

これら補償技術の有効性にもかかわらず、標準的なブラック作動モードとの組合せでは、この試みも欠点がある。標準的なブラック表示装置の出現 (appearance) はセルギャップに非常に敏感である。その結果、均一な暗の出現を維持するためには、液晶セルを非常に厚いものとする必要があるであり、その結果、液晶の応答時間が許容されないほど長いものとなる。さらに、逆ツイスト補償技術は、光学列 (optical train) への第2の液晶セルの挿入を要求し、表示装置に対してコスト、重量及び嵩が求められる。これらの理由のため、これらの欠点を回避するため、標準的なホワイト表示装置 (white display) を補償することが非常に望まれている。

標準的なホワイト表示装置の形態では、 $90^\circ$  ツイストネマチックセルが交叉する偏光子の間に配置され、そのため、各偏光子の伝達軸は、近接するセルの領域における液晶分子のディレクター配向に平行である。

これは、標準的なブラック表示装置のものとは明及び暗を逆転させる。標準的なホワイト表示装置では、非励起 (電圧がかけられていない) 領域は明を出現させ、励起された領域は暗を出現させる。大きい角度で見た際、見かけ上暗の領域が明を出現させる問題が生ずるが、その理由は難しく、その補正には、異なる種類の光学補償エレメントが必要である。励起された領域では、液晶分子はかけられた境界と整列する傾向にある。この整列が完全であるとするれば、セル内のすべての液晶分子は基板ガラスに対して正常な長い軸を有するはずである。この配列 (ホメオトロピック (homeotropic) 配向として公知) は、正の複屈折性 (birefringent) の光学的シンメトリーを示す。励起された状態では、標準的なホワイト表示装置は、正常な入射光に対して異方性を示し、交叉する偏光子によってブロックされる。

ホメオトロピック液晶層はオフノーマル光に対して等方性を示さないため、視角によるコントラストのロスを生ずる。オフノーマル角度で向けられた光は、層

遅延があり、この遅延は光の入射角によって増大する。この相の入射角に対する依存性は、偏光状態に相円率を導入し、ついで第2の偏光子によって不完全に区別され、わずかなもれを生ずる。C-プレートシンメトリーのため、複屈折は方位角依存性をもたない。必要なものは、明らかに、C-

プレートシンメトリーであるが、負の複屈折性 ( $n_{11} > n_1$ ) を有する光学補償エレメントである。このような補償装置は、液晶層によって生じたものと符号が逆の相遅延を導入し、これによって、元の偏光状態に回復し、光がアウトプット偏光子によってブロックされることを可能にする。

この技術は、所望の光学的シンメトリーを有するC-プレート補償装置を形成することが困難又は不可能であったため、過去には利用されていなかった。負のC-プレート光学的シンメトリー及び所望の均一性を有する大きい面積のフィルムを得るために重合体を延伸し又は圧縮する方法が見出されておらず、またサファイヤの如き負の複屈折性結晶から補償装置を形成することも可能ではなかった。補償装置が有効なものであるためには、このようなプレートの相リターダーが液晶の相リターダーと同程度でなければならないが、液晶の相リターダーションの変化と同じ率で視角によって変化しなければならないであろう。これらの制限は、ネガティブプレートの厚さが10  $\mu\text{m}$ 程度であり、これより、正しい(負の)複屈折性を有する極めて薄いプレートの研磨 (polishing) を要求する一方で、プレートの表面が平行のままであることを確保する必要があるため、かかる試みを実行することは非常に困難であることを意味する。このような表示装置はサイズが比較的大きいため、充分なサイズの負の複屈折性結

晶の入手も非常に困難であろう。交叉A-プレート補償装置を利用する補償技術も提案されている。しかしながら、かかる配置は、方位角(C-プレート)シンメトリーをもつ補償装置を製造できない。これらの困難性のため、当分野における傾向は、仮に適切な補償装置が利用できたとして、標準的なホワイトタイプの優れた品質の表示装置を製造できるとしても、標準的なブラック表示装置に依存

補償装置の製造における従来の試みは、たとえば米国特許第5,138,474号（富士写真フイルム株式会社）に記載されており、その技術は、必要な負の複屈折性を付与するためにフイルムの延伸を行うものである。補償装置は、リターデーションの関数( $R_e$ )（フイルムの複屈折率( $\Delta n$ )とフイルムの厚さ( $d$ )の積として定義される）である視角依存性を改善することを意図するものである。視角は、液晶セルと偏光シートとの間に、実質的に正常方向の光学軸を有するフイルム、さらに詳述すれば、負の固有複屈折率を有する二軸延伸フイルム及び正の固有複屈折率を有する一軸延伸フイルムの積層フイルムを挿入することによって改善される。正の固有複屈折率を有する延伸フイルムを調製する際に使用される重合体の好適な例としては、ポリカーボネート、ポリアリーレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリア

リルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロース及びたとえば溶液鋳造法によって調製される高い固有複屈折率を有するポリアリーレート及びポリエステルがある。

負の固有複屈折率延伸フイルムの好適な例としては、スチレン重合体、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、アクリロニトリル重合体及びメタクリロニトリル重合体があり、固有複屈折率の大きい絶対値、透明性及び溶液鋳造法によってフイルムに加工される際の容易性の観点からポリスチレン重合体が最も好適である。

しかしながら、これまでのところ、必要な配向を導入するために物理的な重合体フイルムの延伸に頼る必要なく負の固有複屈折性フイルムを製造する方法なお欠けている。必要な配向及び光の拡散を増大させる配向された領域を達成するための重合体フイルムの物理的延伸は、特にフイルムの均一性に関して達成が困難である。肉眼レベルではフイルムは表面的に均一に見えるが、顕微鏡レベルでは均一ではない。現在までのところ、顕微鏡レベルで均一な自己配向性、本質的に面内(in-plane)配向された負の固有複屈折性フイルムは存在しない。

本発明によれば、フィルムの製造に使用される際に自己配向プロセスを受けて、これにより、重合体のバ

ックボーンが多少フィルム表面と平行に整列するようになるリジッドロッドバックボーンを有する新規の種類の可溶性重合体が提供される。この面内配向の結果、フィルムは負の複屈折性を発揮する。

本発明の他の目的は、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(アミドイミド)及びポリ(エステルイミド)のバックボーンのリニアリティー (linearity) 及び剛性 (rigidity) を変化させることによって面内配向の度合、これにより、負の複屈折率の度合を制御できることを教示することにある。

本発明のさらに他の目的は、重合体バックボーンのリニアリティー及び剛性を増大させることによって、面内配向及びこれに伴う負の複屈折率を増大させることができ、これとは逆に、重合体バックボーンのリニアリティー及び剛性を低減させることによって、負の複屈折率を低減できることを教示することにある。

本発明のさらに他の目的は、0.2を越える負の複屈折率を発揮する薄い重合体フィルムの調製を教示することにある。

本発明のさらに他の目的は、本質的に非複屈折性である薄い重合体フィルムの調製を教示することにある。

本発明の他の目的は、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(アミドイミド)及びポリ(エステルイミド)のバックボーンのリニアリティー及び剛性を調節することによって、重合体フィルムの負の複屈折率の度合

を0と0.2以上の値との間に制御できることを教示することにある。

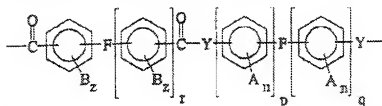
本発明の他の目的は、無毒性の有機溶媒、好ましくはケトンとエーテルとの混合溶媒に溶解し、たとえばスピンコーティングによって薄いフィルム(負の複屈折性を発揮する)を形成できるホモ重合体及び共重合体を提供することにある。

本発明のこれらの及び他の目的は、図面、詳細な説明及び請求の範囲から明白になるであろう。

本発明は、特定の部材における物理的形態及び部材の配置をとりうるが、その具体例について、明細書に詳細に説明すると共に、その一部を構成する添付図面に示す。図中、図1は、ツイストネマチック、透過タイプの液晶表示装置の断面概略側面図であり；図2は、図1に示す表示装置の多層部分の拡大図であり；図3は、他の液晶表示装置の斜視図であり；図4は、アクティブ及びパッシブ（passive）の両表示領域を有する表示装置を示す図であり；図5は、図4の表示装置で使用する液晶セルを示す図であり；図6は、図5の表示装置の液晶セルと組合せて使用されるマスクを示す図であり；図7は、液晶表示装置（LCD）の各構成成分の分解斜視図であり；図8は、図4、5、6及び7における凡例によって示される色に関する色チャートである。

#### 発明の詳細な説明

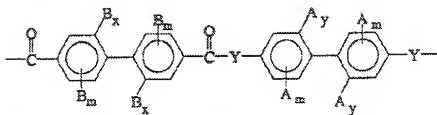
本発明のリジッドロッド重合体は、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルイミド及びポリアミドイミド、及びこれらの共重合体でなるクラスから選ばれる。特に、ポリアミド及びポリエステルの繰返し単位は、一般式（I）



〔式中、Fは、共有結合、 $C_2$ アルケニル基、ハロゲン化 $C_2$ アルケニル基、 $CH_2$ 基、 $C(CX_2)_2$ 基（ここで、Xは、ハロゲン（すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素）又は水素である）、 $CO$ 基、 $O$ 原子、 $S$ 原子、 $SO_2$ 基、 $Si(R)_2$ 基（ここで、Rは、 $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基である）、又は $N(R)$ 基（ここで、Rは前記と同意義である）でなる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；Bは、ハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基（ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある）でなる群から

あり；Aは、水素、ハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、 $C_{1-3}$ のチオアルキル基、OR（ここで、Rは前記と同意義である）のアルコキシ基、アリール基又は置換アリール基（たとえば、ハロゲン化アリール基）、 $C_{1-9}$ アルキルエステル基、 $C_{1-12}$ アリールエステル基又はその置換誘導体、 $C_{1-12}$ アリールアミド及びその置換誘導体でなる群から選ばれたものであり；pは0～3の整数であり（ここで、pが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；qは1～3の整数であり（ここで、qが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；rは0～3の整数であり（ここでpが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；及びYはO及びNIIでなる群から選ばれるものである]で表される。

好適な1具体例では、r及びqは1であり、ビフェニル環系の少なくとも1つは2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式(II)



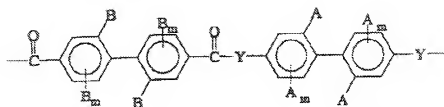
(式中、各基は前記と同意義であり、ただし、Fはカ

ルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり、mは0～3、好ましくは0～2の整数であり、さらにx及びyは0～1の整数であり、ただし、x及びyが共に0であることはない)に示されるように表される。

本発明のより好ましい具体例では、ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステルの繰返し単位は一般式

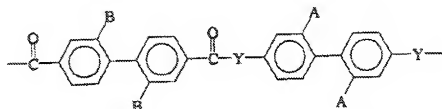
(III)





(式中、各置換基は前記と同意義であり； $m$ は0～2の整数である)に示されるように表される。

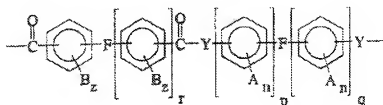
本発明の最も好適な具体例では、ビフェニル環系は、それぞれ、ただ1対の置換基を有しており、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式 (IV)



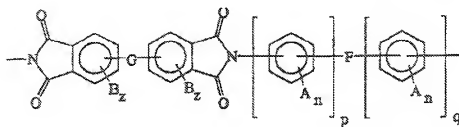
に示されるように表される。

上述の検討はポリアミド及びポリエステルについてのものであるが、本発明をこれらに限定する必要性は

全くない、事実、ポリ(アミドイミド)及びポリ(エステルイミド)を含む重合体のクラスも、同等に、満足できる態様での実施が予測される。特に、ポリ(アミドイミド)(本発明の範囲内に含まれる)は、2価の酸 (diacid) とジアミン又は2価の酸とジオールの反応生成物(これにより、一般式 (1))

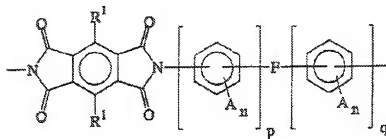


(式中、各基は前記と同意義である)に示されるポリアミド又はポリエステル繰返し単位を生成する)、及びジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物(これにより、一般式 (V))



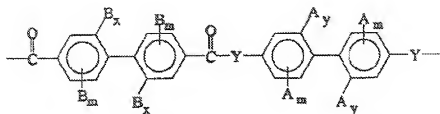
[式中、各基は前記と同意義であり；さらに、Gは、共有結合又は結合、 $\text{CH}_2$ 基、 $\text{C}(\text{CX}_2)_2$ 基（ここで、Xはハロゲン（すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素）又は水素である）、CO基、O原子、S原子、 $\text{SO}_2$ 基、 $\text{Si}(\text{R})_2$ 基（ここで、Rは $\text{C}_{1-3}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基である）、又は $\text{N}(\text{R})$

基（ここで、Rは前記と同意義である）でなる群から選ばれるものであり；さらに、Gはカルボニル官能基に対して $\gamma$ 又は $\delta$ 位にある]に示されるポリイミド繰返し単位を生成する）又はジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物（これにより、一般式 (VI)



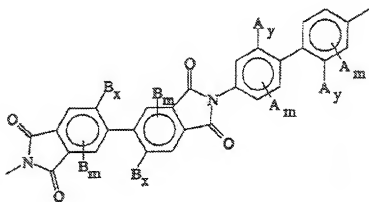
[式中、 $\text{R}^1$ は、H、フェニル基、アルキル化フェニル基（ここで、アルキル基は $\text{C}_{1-20}$ ハロゲン化フェニル基、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル基及び $\text{C}_{1-20}$ ハロゲン化アルキル基から選ばれる）でなる群から独立して選択される置換基である]に示されるように表されるポリイミド繰返し単位を生成する）である。

好適な具体例では、 $r$ 及び $q$ は1であり、ビフェニル環系の少なくとも1は2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステルの繰返し単位は、一般式 (II)



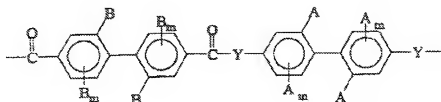
〔式中、各基は前記と同意義であり、ただし、Fはカ

ルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり及びmは0～3、好ましくは0～2の整数であり；さらに、x及びyは0～1の整数であり、ただし、x及びyの両方が0となることはなく、ビフェニル環系の少なくとも1は2及び2'位で置換されており、これにより、ポリイミド繰返し単位の繰返し単位は、一般式 (VII)



〔ここで、x及びyは前記と同意義である〕に示されるように表される〕に示されるように表される。

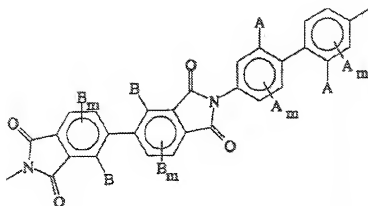
本発明のより好適な具体例では、ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式 (III)



〔式中、各置換基は前記と同意義である〕で表され；

ポリイミド繰返し単位は2及び2'位で置換されており、これにより、一般式(

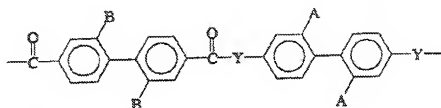
VIII)



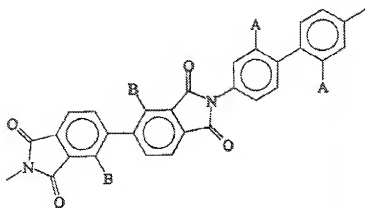
で表される。

本発明の最も好適な具体例では、ビフェニル環系は、それぞれ、ただ1対の置換基を有し、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式(

IV)



に示されるように表され；ポリイミド繰返し単位は一般式(IX)



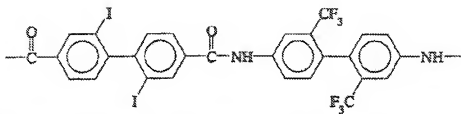
で表される。

実施例

の実施例（これらの実施例は説明のためのものであつて、本発明を限定するものではない）を参照することにより、さらに良好に理解されるであろう。

#### 実施例 1

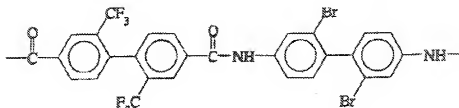
2, 2'-ジヨード-4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド及び2, 2'-  
ービス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルのホモポリアミド  
の調製



下記の量の反応体を、機械的攪拌機、窒素導入管及び  $\text{CaCl}_2$  乾燥管を具備する 100 ml の留液フラスコに加えた：LiCl 2.49 g、2, 2'-  
ービス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル 0.9616 g (3.0ミリモル)、NMP 30 ml 及びテトラメチル尿素 35 ml。混合物を、固状物質のすべてが溶解されるまで 40℃で攪拌した。ついで、溶液を-5℃に冷却し、この溶液に2, 2'-ジヨード-4, 4'-  
ービフェニルジカルボニルクロリド 1.5927 g (2.0ミリモル) を添加した。混合物を0℃で1時間攪拌し、つづいて75℃に温めた。この温度を18時間維持した。溶液を周囲温度に冷却し、氷水1 l中に注加した。得られたポリアミドを濾過し、水で2回洗浄し、つづいてメタノールで洗浄し、最後に90℃で18時間乾燥させた。

#### 実施例 2

2, 2'-  
ービス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド及び2, 2'-ジブromo-4, 4'-  
ージアミノビフェニルのホモポリアミドの調製

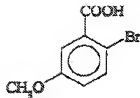


下記の量の反応体を、機械的攪拌機、窒素導入管及び  $\text{CaCl}_2$  乾燥管を具備する 100 ml の四頸フラスコに加えた：LiCl 2.40 g、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ジアミノビフェニル 1.1630 g (3.4ミリモル)、NMP 30 ml 及びテトラメチル尿素 30 ml。混合物を、固状物質のすべてが溶解されるまで 40℃で攪拌した。

ついで、溶液を -5℃に冷却し、この溶液に 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド 1.4114 g (3.4ミリモル) を添加した。混合物を 0℃で 1 時間攪拌し、つづいて 75℃に温めた。この温度を 18 時間維持した。溶液を周囲温度に冷却し、氷水 1 l 中に注加した。得られたガリアミドを濾過し、水で 2 回洗浄し、つづいてメタノールで洗浄し、最後に 90℃で 18 時間乾燥させた。

#### 実施例 3

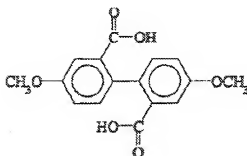
##### 2-ブromo-5-メトキシ安息香酸の調製



機械的攪拌機及び冷却器を具備する三頸フラスコに、安息酸 100 g 及び水酢酸 600 ml を加えた。ついで、酢酸 300 ml 中に臭素 106 g を含む溶液を添加し、つづいて水を加えた。混合物を加熱して沸騰させ、その後、冷却した。細かい針状結晶として 2-ブromo-5-メトキシ安息香酸約 130 g が得られた。

#### 実施例 4

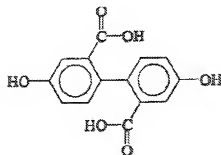
##### 4, 4'-ジメトキシジフェン酸の調製



2-ブロモ-5-メトキシ安息香酸130 g、メタノール 400ml 及び硫酸 9 ml の溶液を4時間加熱還流した。回転蒸発により系からメタノールを除去した。エーテルを使用して油状残渣を溶解させ、得られた溶液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。残留するエーテルを回転エバポレーターで留去して油性白色粉末状化合物を得た後、これを NMP 100ml 中に溶解させた。この溶液を、機械的攪拌機及び冷却器を具備しかつ活性化した銅ブロンズ60 g を収容する500ml の三頸フラスコに加えた。混合物を4時間加熱還流し、熱時減過した。濾液を冷却させた後、多量の水に注加したところ、黒色沈殿が得られた。沈殿物を5N NaOH 水溶液500ml に溶解させ、6時間加熱還流し、つづいて減過し、HCl で中和した。形成された沈殿物を濾過によって集め、活性炭を含有するエタノール/水混合物から再結晶させ、4,4'-ジメトキシジフェン酸60 g を得た。

#### 実施例 5

##### 4,4'-ジヒドロキシジフェン酸の調製

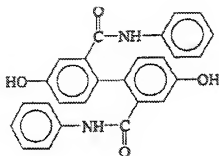


次の反応体、すなわち4,4'-ジメトキシジフェン酸9.06 g、水酢酸100ml

を加え、溶液を加熱して固状残渣を溶解させた。活性炭を使用して溶液を脱色し、冷却させたところ、白色の4,4'-ジヒドロキシジフェン酸7.5gが得られた。

#### 実施例6

2,2'-ビス(フェニルカルボキシアミド)ビフェニル-4,4'-ジオールの調製



4,4'-ジヒドロキシジフェン酸 (5.56 g) を硫酸数滴を含有する無水酢酸 20 ml 中に溶解させ、60℃で30分間加熱した。得られた溶液を水300 ml 中に注加したところ、白色の沈殿が生じ、これを過濾し、

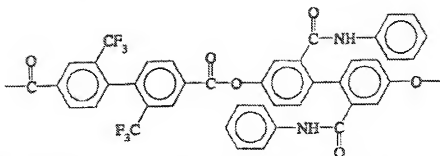
乾燥し、さらに精製することなく使用した。4,4'-ジアセトキシジフェン酸を塩化チオニル 40 ml 及び DMF 数滴と共に6時間加熱還流させた。塩化チオニルを留去することによって油状生成物が得られ、これにクロロホルム 50 ml ピリジン 8 g 及びアニリン 10 g を添加し、溶液を室温温度で8時間攪拌した後、クロロホルム 200 ml を添加した。得られた溶液を水で2回洗浄し、 $MgSO_4$  で乾燥させた。回転エバポレーターでクロロホルムを回収し、油状生成物を 2N NaOH 水溶液 50 ml と共に加熱還流させた。アルカリ性溶液を HCl で中和した。生成した沈殿物を集め、乾燥し、メタノールから再結晶させたところ、2,2'-ビス(フェニルカルボキシアミド)ビフェニル-4,4'-ジオール 5 g を得た。

#### 実施例7

2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジフェニルジカルボニルクロ



## ールのホモポリエステルの調製

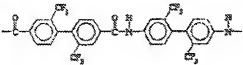
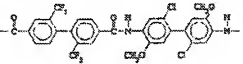
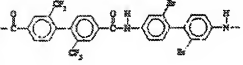
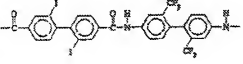
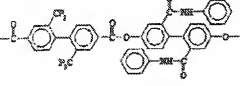


機械的攪拌機及び窒素入口を具備する100mlの三頸フラスコに、2, 2'-ビス(フェニルカルボキシアミド)ビフェニル-4, 4'-ジオール 1.5256 g (3.59ミリモル)、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド 1.4920 g (3.59ミリモル)、1, 1', 2, 2'-テトラクロロエタン 30 ml、ピリジン 2 ml を窒素下で導入した。溶液を100℃で24時間攪拌及び加熱した。ついで、溶液を室温に冷却させ、メタノール 500 ml 中に注加した。得られた繊維状の沈殿物を濾過によって集め、メタノールによりクロロホルムから再沈殿させ、さらに1回水により DMF から再沈殿させた。

特に、表1は、複屈折のための必要な配向を行うために一軸又は二軸延伸に頼る必要なく、負の複屈折性フィルムを調製するために使用される各種のリジッドロッド重合体及び共重合体を示す。実施例1及び2に記載の調製技術は表中の最初の4種について使用され、実施例3〜7表中の最後のものについて使用される。

表 1

負の複屈折性フィルム

繰返し単位	$n_x$	$n_y$	$\Delta n$
	1.574	1.506	0.068
	1.633	1.566	0.077
	1.635	1.578	0.057
	1.658	1.595	0.063
	1.609	1.574	0.035

考察

溶解性に対する構造の影響と関連する広い一般性は不可能ではあるが、試みの

組込み；(2)重合体のバックボーンに沿った大きい極性又は非極性置換基の導入；及び(3)重合体バックボーンを通してのシメトリー及び繰返しの規則性の分断を含むものであった。2及び2'位における置換基の使用により、固体状態で良好には固まらないねじれた重合体バックボーンが形成される。

さらに、フィルムの形成は当分野において公知であり、たとえば、溶媒中に1つのポリイミドを含む約2〜12重量%の溶液を調製し、その後、前記溶液を濾過し、たとえばドクターブレードによって基板上で薄いフィルムを鋳造し、溶媒を蒸発させる工程を包含するものであるか、又は500〜2000rpmでのスピニング技術によるものである。当分野では他の技術も公知であることが認められる。

上述のフィルム形成法で使用される有効な溶媒の代表的なものとしては、少なくともフェノール系、好ましくは極性非プロトン性溶媒、最も好ましくはケトン及びエーテルがある。示したリストは、本発明に適用可能な多くの他の溶媒を単に説明するだけのものである。

代表的には、フィルムを、減圧下、〜80℃で1時

間乾燥し、〜100℃でさらに2時間傾斜させておき、つづいて、サンプルを〜150℃でさらに5時間加熱する。上述の説明を目的とする実施例で使用した時間及び温度は合成するリジッドロッドポリエステル、ポリアミド、ポリ(エステルイミド)又はポリ(アミドイミド)の組成に左右されることは当分野で公知であり、これに応じて条件が調節される。

#### 液晶補償器

図1は、米商特許第5,196,953号の教示に従って構成したツイストネマチック、透過タイプの標準的なホワイト液晶表示装置(LCD)の断面概略側面図であり、この液晶表示装置を参照して述べる。該表示装置は、偏光子層52及び検光子層46を包含し、これらの間に、ネマチック相の液晶物質でなる液晶層44が配置されている。偏光子及び検光子は、符号48(図面の平面において偏光方向を表す)及び41(図面の平面に対して直交する偏光方向を表す)によって示され

るように配向される。第1の透明な電極15及び第2の透明な電極14が液晶層の向い合う表面に近接して配置されており、電源16によって液晶層を横切って電圧がかけられる。さらに、液晶層は1対のガラス板18及び20の間にはさまれている。ガラス板18及び20の内表面(液晶層44に最も近い)は、たとえばパズ研磨によって物理的に

処理される。基板22及び24は表示装置の上述の層に対する支持構造を提供する。

LCDの分野で公知のように、液晶層の物質がネマチック相であり、板18及び20の内表面(層44と近接する)がパズ研磨されかつパズ研磨された方向が直交するように配向される際には、液晶物質のディレクター  $n$  は、電位が全くかけられない状態では、該層の板18に最も近い部位から板20に近接する第2のメジャー表面までの領域において、パズ研磨方向と整列する傾向にある。その結果、電界がかけられていない場合には、入射偏光の偏り方向は、液晶層を通過する間に90°回転されるであろう。ガラス板及び液晶層が交叉する偏光子(たとえば、偏光子48及び検光子41)の間に置かれる際には、偏光子48によって偏光されかつ表示装置を横切る光(たとえば光線26によって示される)は、検光子41の偏光方向と整列し、従って、検光子を通過する。しかしながら、電極18及び20に十分な電圧がかけられる際には、かけられた電界は、液晶物質のディレクターが電界に対して平行に整列する傾向となる原因となる。液晶物質がこの状態にある場合には、偏光子48によって通過された光(たとえば光線28で示される)は検光子41によって分別される。このようにして、励起された1対の電極は表示装置の暗領域を作り、一方、電界に供されない表示装置の光通過領域は照された領域を作る。

LCDの分野で公知の如く、このようにして文字数字情報又は図形情報を表示するため、選択された組合せで活性化される電極の適切なパターンを利用できる、

広い範囲の視角にわたって液晶表示装置の表示特性を増大させるために、表示

30が配設される。補償器は、第2の屈折率を有する第2のシリーズの層と交互の第1の屈折率を有する第1のシリーズの層を包含する。第1及び第2の屈折率の値は、第1及び第2のシリーズにおける層の厚さと共に、多層の相リターデーションが被品層の相リターデーションと程度の点で等しいが、符号の点では逆となるように選択される。多層30の拡大図が図2の断面側面図に示されている。この図は、第1の厚さ $d_1$ を有する第1のシリーズの層32、34、36、・・・及び第2の厚さ $d_2$ を有する第2のシリーズの層38、40、42、・・・を示す。薄い光学フィルムの分野における当業者が認識できるように、本発明の概念を効果的に説明するため、多層の中央部に点線によって示したように、層の厚さが実際の寸法に較べて誇張されている。

ここで説明した好適な具体例は、第1及び第2の光学材料を包含してなる交互の2つのシリーズの層を有する多層形補償器を含んでいるが、当業者であれば、この多層形補償器の概念を、特定の物質の異なる層が

厚さの点で変化する多層と同様に、3種以上の材料の周期的な層構造を含むより複雑な多層に任意に適用できることが認められるであろう。さらに、本発明の概念は、透過タイプの液晶表示装置と同様に、反射タイプに適用可能である。

これまで認識されていなかった点は、補償器 30 において、負の複屈折性の薄いフィルム層の組成が本発明の重合体（所望の負の複屈折率に応じてカスタムメイドされ、所望の配向を達成するに当たり延伸の利用に頼る必要なく、さらにサファイアの如き無機の複屈折性結晶で構成される必要がない）でなることである。

本発明から利益を受ける他のタイプの液晶表示装置はスーパーツイストネマチックセルであり、このセルは、簡単な多重化によってアドレスされることが可能になり、これにより、アクティブマトリックスのアドレッシングに関連する費用及び製造の困難性を回避できる電圧応答特性を発揮する。スーパーツイスト配置は、ネマチック液晶物質にキラル添加剤（セルに総ツイスト  $270^\circ$  を与える）をドープすることによって達成される。スーパーツイストネマチックセルは、代表

技術をしばしば使用する)で使用される。しかしながら、かかるセルは標準的なホワイトモードでも作動され、このような標準的なホワイトスーパーツイスト表示装置も、表示の増大の面

で本発明の多層補償器の追加によって利益を受ける。さらに、本発明の補償スキームは、その作動の一部としてホメオトロピカル的に整列した状態 (homeotropically aligned state) を使用する各種の液晶表示装置に広く適用可能である。他の種類の液晶表示装置 (たとえば、強誘電型 (ferroelectric)) は、C-軸シンメトリーを発揮する整列した状態において、表示のより広い範囲を獲得することによって本発明により改善される。

本発明の他の具体例において、図3は、米国特許第5,138,474号の教示に従って構成した液晶表示装置 (LCD) の斜視図であり、この液晶装置を参照して述べる。この表示装置は、液晶セル10及びそれぞれ正及び負の固有複屈折率を有するポリウム7、8を包含し、これらが2枚の偏光シート1、9の間に面合う形で配置されている構造を有する。さらに、液晶セル10は、2枚の基板2、6、2つの透明な電極3、5及び電極の間に保持された液晶層4を包含し、液晶セルと見る者の側に設けられた偏光シート9との間にフィルムが挿入されている。

再度述べれば、以前のように、負の固有複屈折性の薄いフィルム層は、負の固有複屈折率を有する重合体の少なくとも1の一軸延伸フィルムである必要はない。むしろ、負の複屈折性の薄いフィルム層は、本発明の重合体 (所望の負の複屈折率に応じてカスタムモード

され、所望の配向を達成するに当たり延伸の使用に頼る必要がない) でよい。

本発明はアクティブマトリクス表示装置に焦点を合わせているが、本発明をこれに限定する必要性はない。事実、本発明は、アクティブ及びパッシブ表示領域 (アクティブ領域は、代表的には、二色 (dichroic) 又は他の液晶の選択的励起によって表され、パッシブ領域はマスクによって作られる) の両方を有する液晶表示装置に等しく適用される。アクティブ及びパッシブ領域の両方を有する表

第5, 136, 827号に開示されたものであり、これを参照する。アクティブ及びパッシブマトリックス部材の他の説明は、米国特許第5, 128, 782号に見られ、これを参照する。十分なアクティブ表示領域を組み込んだ表示装置も本発明の一部である。

米国特許第5, 130, 827号において検討され、図4に示しているように、アクティブ及びパッシブ表示領域を有するLCDは、一般に参照符号70で示される。

この表示装置は、アーチ形の固定エレメントバーグラフセクション (arcuate fixed element bar graph section) 72及びデジタルリードアウトセクション73を包含し、これらはいずれもアクティブマトリックス表示装置である。この表示装置は、さらに、パラメータ確認インディシア (parameter identification indicia) 74、測定インディシアのパラメータユニット76及びパーイン

ディシア78を包含し、これらはいずれもパッシブである。図示した特殊な表示装置は、エンジンのインレットタービン温度 (ITT) (°C) の表示を与える。温度の変化につれて、アーチ形のバーグラフセクション72及びデジタルリードアウトセクション73は、正確な温度表示を与えるため、必要に応じて変化することが理解されるであろう。パッシブ表示部分74、76及び78は変化しない。表示装置のアクティブ部分72及び78及びパッシブ部分74、76及び78は、図7において最もよく見られるように、裏側の光源によって照らされる。

図5において、LCDセルは一般に参照符号80によって示される。当分野で公知のように、セルは、前方ガラス板81及び後方ガラス板82でなる (図7において最もよく見られる)。板81及び82は相互に離れており、2つの板の間の密封ピース83は閉じられた腔84を形成する。腔84は二色液晶混合物が充填されており、アーチ形のバーグラフパターン内に複数の電極86が配置されており、一方、3つの数字「8」のパターン内に第2の複数の電極88が配置されている。使用に当たって、電極86はトレース (trace) 87の手段によって励起されてITTのアーチ形バーグラフリードアウトを与え、電極88はトレース89の手段によって励起されてITTの数字によ

るデジタルリードアウトを与える。二色液晶は腔84内に閉込められ、表示装置の全面積よりも実質的に小さいアクティブ領域を作る。

表示装置の残りの部分は、表示装置の全面積の実質的な一部であるパッシブ領域91である。パッシブ領域は、二色液晶を含まない表示装置の領域と定義される。表示装置の周辺の周りに第2の密封ビーズ93が設けてあり、第2の腔94を提供するように前方及び後方ガラス板81及び82を共に固定させる。特定の例では、インデックスマッチング流体(index matching fluid)の領域及び2つの密封ビーズ83及び93(しばしば透明である)の領域の両方において出現が均一である表示装置を提供するためには、第2の腔94にインデックスマッチング流体を充填することが望ましい。しかしながら、第2の腔94におけるインデックスマッチング流体の使用は任意であり、望まれる場合には省略される。他の具体例では、第2の腔94に着色した光透過性流体を充填し、表示装置のパッシブ部分に色を付与することもできる。

図6は、図5のLCDセルと共に使用されるマスク(一般に参照符号100で示される)を示す。マスクは、方形のカットアウト101、アーチ形のカットアウト102、インディシアマーキング74、76及び78、及び不透明なバックグラウンド部分106からなる。カットアウト101及び102は、マスク100が図7に示す

LCDセルの前方ガラスに対して配置される際、それぞれ、当該セル80のエLEMENT88及びアーチ形のバグラフELEMENT86(図5)と対応するように位置する。インディシアマーキング74、76及び78は、閉じられた腔84の周辺を遡って表示装置のパッシブ領域と対応する。トレース87及び89のいくつか又はすべてがマスクのインディシアマーキング74、76及び78と対応するが、トレースは当分野で公知のように透明である。従って、裏側の光源111からの光は表示装置のパッシブ領域を通過でき、インディシア部分74、76及び78を照らすことができる。マスクのインディシアは要求に応じて透明のままであるか、着色されてもよい。1例として、数字のインディシア76及びパラメータ一確認インディシア74を白色とし、点96と97との間のバーインディシア7



98と99との間のインディシアを濃い赤色としてもよい。マスクの不透明なバックグラウンド領域106を、インディシア部分74、76及び78にコントラストが与えられる限り、黒又は他の所望の色とすることができる。

図7は、ハウジング108から取出されたLCDダイアルインジケータの分解斜視図である。マスク100はLCDセル80の前方ガラス81に近接して位置し、トランスフレクター(transflector)110が後方ガラ

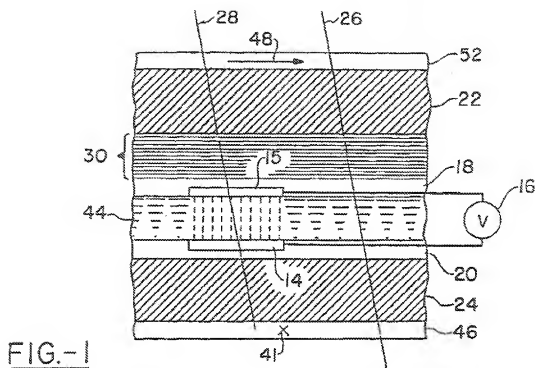
ス82と近接して位置する。トランスフレクター110は、LCDの前方から入る光がLCDを通して後方に反射される反射モード又はトランスフレクターが当該トランスフレクターの後に位置する1以上のランプ111用のディフューザーであるパッシブモードでLCDセル80用の光ディフューザーとして作動する。

マスク100がLCD80の前方表面上に位置するものとして示されているが、想像線118によって示されているように、表示装置とトランスフレクター110との間のLCDの後方表面上に位置されてもよい。いずれかの位置で、マスクは、不透明な領域106においてトランスフレクター110からの光をブロックすると共に、光がインディシア部分74、76及び78を通り、カットアウト101及び102を通過することを許容する。カットアウト101及び102で表されるトランスフレクター110からの光は、さらに、中央の腔84内に収容された二色液晶によって着色される。このようにして、カットアウトにおいて表われた情報は変化したが、インディシア部分74、76及び78において表われた情報は変化不能である。本発明の使用を介して、同じアーチ形のバググラフ電極86及びデジタル数字形電極88を異なるマスク100と共に使用して、異なるパラメーター表示を行うことができる。

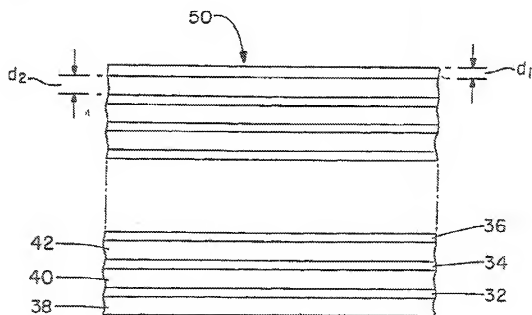
本発明を好適な具体例を参照して詳述した。当然のことながら、この明細書を読み、理解するに当たり、

変化及び変更が想起されることであろう。これらが請求の範囲の精神内に入り、又はその均等物である限り、本発明はこれらの変化及び変更のすべてを包含する

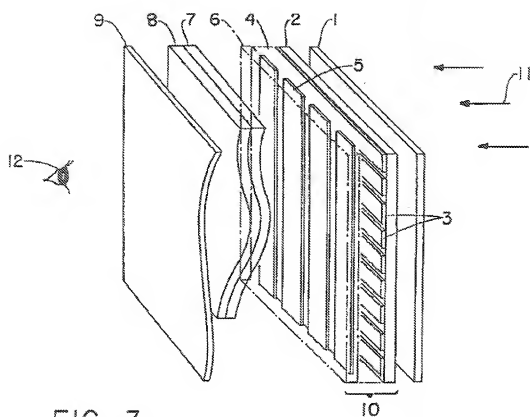
【图1】



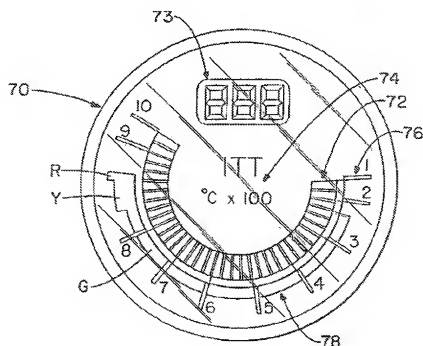
【图2】



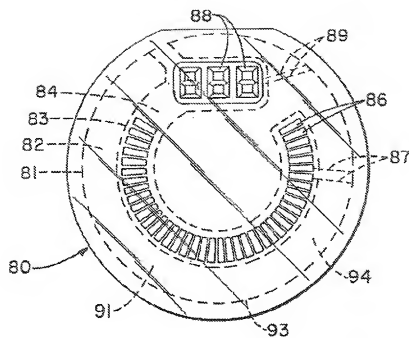
【図3】

FIG.-3

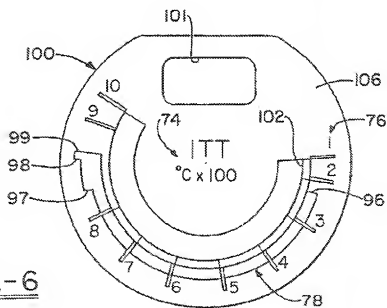
【図4】

FIG.-4

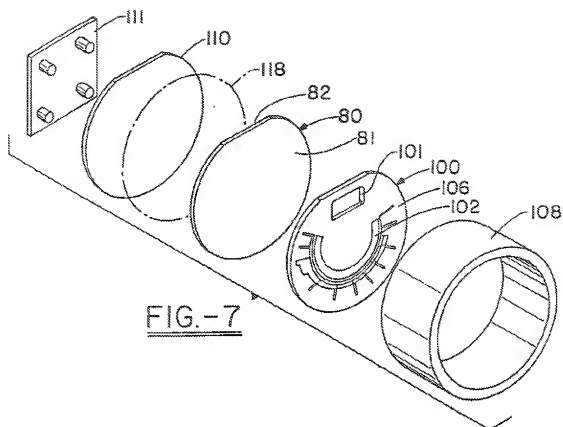
【図5】

FIG.-5

【図6】

FIG.-6

【図7】

FIG.-7

【図8】

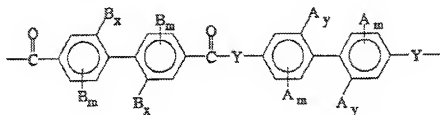
Y = YELLOW
R = RED
B = BLACK
G = GREEN

FIG.-8



基、シアノ基、 $C_{1-3}$ のチオアルキル基、OR（ここで、Rは前記と同意義である）のアルコキシ基、アリール基、置換アリール基（ここで、置換基はハロゲンである）、 $C_{1-9}$ アルキルエステル基、 $C_{1-12}$ アリールエステル基、及び $C_{1-12}$ アリールアミドでなる群から選ばれるものであり；pは0～3の整数であり；qは1～3の整数であり；rは0～3の整数であり；及びYはO及びNHでなる群から選ばれるものである」で表される繰返し単位を有するポリアミド及びポリエステルでなる群から選ばれるものである、請求項1記載の重合体。

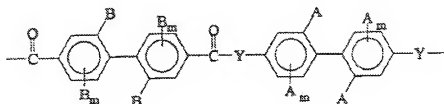
3 r及びqが1であり、ビフェニル環系の少なくとも1つが2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (II)



（式中、Fがカルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり、mが0～3の整数であり；さらに、x及びyが0～1の整数であり、ただし、x及びyが共に0であることはない）に示されるように表される、請求項2記載の重合体。

4 mが0～2の整数である、請求項3記載の重合体。

5 ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (III)



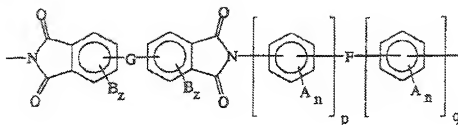
に示されるように表される、請求項4記載の重合体。

6 ビフェニル環系が、それぞれ、ただ1対の置換基を有し、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位が、一般式 (IV)

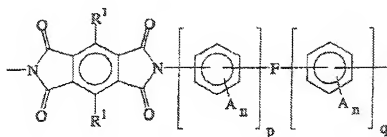




$C_{1-12}$  アリールエステル基、 $C_{1-12}$  アリールアミドとなる群から選ばれるものであり； $p$ は0～3の整数であり； $q$ は1～3の整数であり； $r$ は0～3の整数であり；及び $Y$ はO及びNHとなる群から選ばれるものである』で表される繰返し単位を有するものであり；ポリイミド成分が、(1) ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物（これにより、一般式 (V)

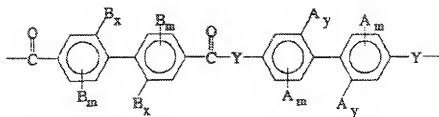


〔式中、さらに、 $G$ は、共有結合又は結合、 $CH_2$ 基、 $C(CX_3)_2$ 基（ここで、 $X$ はハロゲン、水素である）、 $CO$ 基、 $O$ 原子、 $S$ 原子、 $SO_2$ 基、 $Si(R)_2$ 基（ここで、 $R$ は $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ ハロゲン化アルキル基である）、又は $N(R)$ 基（ここで、 $R$ は前記と同意義である）でなる群から選ばれるものであり；さらに、 $G$ はカルボニル官能基に対して $\gamma$ 又は $\delta$ 位にある〕に示されるポリイミド繰返し単位を生成する）及び(2) ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物（これにより、一般式 (VI)



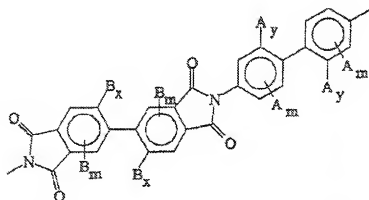
〔式中、 $R^1$ は、 $H$ 、フェニル基、アルキル化フェニル基（ここで、アルキル基は $C_{1-20}$ ハロゲン化フェニル基、 $C_{1-20}$ アルキル基及び $C_{1-20}$ ハロゲン化アルキル基から選ばれる）でなる群から独立して選択される置換基である〕に示されるポリイミド繰返し単位を生成する）でなる群から選ばれるものである、請求項1記載の重合体。

ル環系の少なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (II)



(式中、Fがカルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり及びmが0～3の整数であり；さらに、x及びyが0～1の整数であり、ただし、x及びyの両方が0となることはない) に示されるように表され；及びポリイミド成分について、ビフェニル環系の少

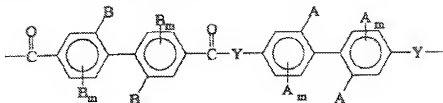
なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリイミド繰返し単位の繰返し単位が、一般式 (VII)



(ここで、x及びyは前記と同意義である) に示されるように表される、請求項7記載の重合体。

9 mが0～2の整数である、請求項8記載の重合体。

10 ポリアミド及びポリエステル成分に関するビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (III)







## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : C08G 69/26, 73/10	A1	(11) International Publication Number: <b>WO 96/11967</b> (43) International Publication Date: 25 April 1996 (25.04.96)
(21) International Application Number: PCT/US95/13551 (22) International Filing Date: 12 October 1995 (12.10.95) (30) Priority Data: 08/322,314                      13 October 1994 (13.10.94)      US (71) Applicant: THE UNIVERSITY OF AKRON [US/US]; 302 Buchtel Avenue, Akron, OH 44325 (US). (72) Inventors: HARRIS, Frank, W.; 1872 Deepwood Drive, Akron, OH 44313 (US). CHENG, Stephen, Z., D.; 497 Tamiami Trail, Akron, OH 44303 (US). (74) Agents: WAGNER, Louis, F. et al.; Oldham & Oldham, Co., LPA, 1225 West Market Street, Akron, OH 44313-7188 (US).	(81) Designated States: CA, JP, KR, MX, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report.</i>	

(54) Title: NEGATIVE BIREFRINGENT RIGID ROD POLYMER FILMS

## (57) Abstract

A class of soluble polymers having a rigid rod backbone, which when used to cast films, undergo a self-orientation process whereby the polymer backbone becomes more or less aligned parallel to the film surface. This in-plane orientation results in a film that displays negative birefringence. The degree of in-plane orientation and thus, the magnitude of the negative birefringence is controlled by varying the backbone linearity and rigidity of the class of polymers which includes polyesters, polyamides, poly(amide-imides) and poly(ester-imides) through selection of substituents in the polymer backbone chain. By increasing the polymer backbone linearity and rigidity, the degree of in-plane orientation and associated negative birefringence can be increased, and that conversely, by decreasing the polymer backbone linearity and rigidity, the negative birefringence can be decreased.

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BE	Belarus	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

### Negative Birefringent Rigid Rod Polymer Films

This invention was made with Government support under DMR 91-57738 and DMR 89-20147 awarded by the National Science Foundation. The Government has certain rights in this invention.

5 *Technical Field*

The invention described herein pertains generally to negative birefringent polymer films having a rigid rod backbone for use in a compensator layer in a liquid crystal display.

### Background of the Invention

10 Liquid crystal displays are useful for electronic displays because light travelling through a thin film of liquid crystal is affected by the birefringence of the film, which can be controlled by the application of a voltage across the film. Liquid crystal displays are desirable because the transmission or reflection of light from an external source, including ambient light, can be controlled with much less power than is required for  
15 luminescent materials used in other displays. Liquid crystal displays are now commonly used in such applications as digital watches, calculators, portable computers, and many other types of electronic equipment where the need exists for long-lived operation, with very low voltage and low power consumption. In particular, portable computer displays benefit from liquid crystal displays where display power utilization  
20 must be minimized to permit the battery to operate for as long a period of time as possible before recharging, while allowing the majority of the battery utilization to be directed toward computational efforts.

When viewed directly, a liquid crystal display provides a high quality output. However, at large viewing angles, the image degrades and exhibits poor contrast. This occurs because liquid crystal cells operate by virtue of the birefringent effect exhibited by a liquid crystal medium which includes a large number of anisotropic liquid crystal molecules. Such a material will be positively uniaxially birefringent ( $n_e > n_o$  i.e., the extraordinary refractive index is larger than the ordinary refractive index) with the extraordinary refractive index associated with the alignment of the long molecular axes. The phase retardation effect of such a material on light passing through it inherently

varies with the inclination angle of the light, leading to a lower quality image at large viewing angles. By introducing an optical compensating element in conjunction with the liquid crystal cell, however, it is possible to correct for the unwanted angular effects and thereby maintain higher contrast at larger viewing angles than otherwise possible.

The type of optical compensation required depends on the type of display which is used. In a normally black display, the twisted nematic cell is placed between polarizers whose transmission axes are parallel to one another and to the orientation of the director of the liquid crystal at the rear of the cell (i.e., the side of the cell away from the viewer). In the unenergized state, no applied voltage, normally incident light from the backlight is polarized by the first polarizer and in passing through the cell, has its polarization direction rotated by the twist angle of the cell. The twist angle is set to  $90^\circ$  so that the light is blocked by the output polarizer. Patterns can be written in the display by selectively applying a voltage to the portions of the display which are to appear illuminated.

However, when viewed at large angles, the dark (unenergized) areas of a normally black display will appear light because of angle dependent retardation effects for light passing through the liquid crystal layer at such angles, i.e., off-normal incidence light senses an angle-dependent change of polarization. Contrast can be restored by using a compensating element which has an optical symmetry similar to that of the twist cell, but which reverses its effect. One method is to follow the active liquid crystal layer with a twist cell of reverse helicity. Another is to use one or more A-plate retarder compensators. These compensation methods work because the compensation element shares an optical symmetry with the twisted nematic cell; both are uniaxial birefringent materials having an extraordinary axis orthogonal to the normal light propagation direction. These approaches to compensation have been widely utilized because of the ready availability of materials with the required optical symmetry. Reverse twist cells employ liquid crystals and A-plate retarders are readily manufactured by the stretching of polymers such as polyvinyl alcohol.

Despite the effectiveness of these compensation techniques, there are drawbacks to this approach associated with the normally black operational mode. The appearance of a normally black display is very sensitive to cell gap. Consequently, in order to maintain a uniform dark appearance, it is necessary to make the liquid crystal cell very  
5 thick, which results in unacceptably long liquid crystal response times. In addition, the reverse twist compensation technique requires the insertion of a second liquid crystal cell into the optical train, adding significant cost, weight, and bulk to the display. For these reasons, it is highly desirable to compensate a normally white display in order to avoid these disadvantages.

10 In a normally white display configuration, the 90° twisted nematic cell is placed between polarizers which are crossed, such that the transmission axis of each polarizer is parallel to the director orientation of the liquid crystal molecules in the region of the cell adjacent to it. This reverses the sense of light and dark from that of the normally black display. The unenergized (no applied voltage) areas appear light in a normally  
15 white display, while those which are energized appear dark. The problem of ostensibly dark areas appearing light when viewed at large angles still occurs, but the reason for it is different and its correction requires a different type of optical compensating element. In the energized areas, the liquid crystal molecules tend to align with the applied electric field. If this alignment were perfect, all the liquid crystal molecules in  
20 the cell would have their long axes normal to the substrate glass. This arrangement, known as homeotropic configuration, exhibits the optical symmetry of a positively birefringent C-plate. In the energized state, the normally white display appears isotropic to normally incident light, which is blocked by the crossed polarizers.

The loss of contrast with viewing angle occurs because the homeotropic liquid  
25 crystal layer does not appear isotropic to off-normal light. Light directed at off normal angles propagates in two modes due to the birefringence of the layer, with a phase delay between those modes which increases with the incident angle of the light. This phase dependence on incidence angle introduces an ellipticity to the polarization state which is then incompletely extinguished by the second polarizer, giving rise to slight  
30 leakage. Because of the C-plate symmetry, the birefringence has no azimuthal



dependence. Clearly what is needed is an optical compensating element, also in C-plane symmetry, but with negative ( $n_{||} > n_{\perp}$ ) birefringence. Such a compensator would introduce a phase delay opposite in sign to that caused by the liquid crystal layer, thereby restoring the original polarization state, allowing the light to be blocked by the output polarizer.

This technique has not been used in the past because it has been difficult or impossible to construct a C-plate compensator with the required optical symmetry. There has been no way found to stretch or compress polymers to obtain large area films with negative C-plate optical symmetry and the required uniformity, nor is it possible to form a compensator from a negatively birefringent crystal such as sapphire. In order for a compensator to be effective, the phase retardation of such a plate would have to have the same magnitude as the phase retardation of the liquid crystal and would also have to have the same magnitude as the phase retardation of the liquid crystal and would also have to change with the viewing angle at the same rate as the change of the liquid crystal's phase retardation. These constraints imply that the thickness of the negative plate would thus be on the order of 10  $\mu\text{m}$ , making such an approach very difficult to accomplish because it would require the polishing of an extremely thin plate having the correct (negative) birefringence while ensuring that the surfaces of the plate remained parallel. Since such displays are relatively large in size, the availability of a negatively birefringent crystal of sufficient size would also be a major difficulty. Compensation techniques have been proposed which utilize crossed A-plate compensators. Such an arrangement, however, cannot produce a compensator with an azimuthal (C-plate) symmetry. Because of these difficulties, the tendency in the art has been to rely on normally black displays, even though the normally white type could produce a superior quality display if an appropriate compensator were available.

Previous attempts at compensator fabrication are described, for example in U.S. 5,138,474, to Fuji Photo Film Co., Ltd., and wherein the technique relied upon for imparting negative birefringence required film stretching. Compensators are designed to improve the viewing angle dependence which is a function of retardation ( $R_e$ ),

defined as a product of a birefringence ( $\Delta n$ ) of a film and a film thickness (d). The viewing angle is improved by inserting a film having an optic axis substantially in the normal direction, more specifically, a laminated film of a biaxially stretched film having a negative intrinsic birefringence and a uniaxially stretched film having a positive intrinsic birefringence between a liquid crystal cell and a polarizing sheet. Preferred examples of polymers for use in preparing the stretched films having a positive intrinsic birefringence include polycarbonates, polyarylates, polyethylene terephthalate, polyether sulfone, polyphenylene sulfide, polyphenylene oxide, polyallyl sulfone, polyamide-imides, polyimides, polyolefins, polyvinyl chloride, cellulose and polyarylates and polyesters which have a high intrinsic birefringence prepared by for example, solution casting.

Preferred examples of negative intrinsic birefringence stretched films would include styrene polymers, acrylic ester polymers, methacrylic ester polymers, acrylonitrile polymers and methacrylonitrile polymers with polystyrene polymers being most preferred from the viewpoint of large absolute value of intrinsic birefringence, transparency and ease of processing into films by solution casting.

However, to date, there still is lacking a method for producing negative intrinsic birefringence films without the need of having to resort to physical polymer film stretching to introduce the necessary orientation. Physical drawing of polymer films to achieve the necessary orientation and ordered areas which increase the scattering of light, are difficult to achieve, particularly regarding film uniformity. While on a macroscopic level the films superficially appear to be uniform, this is not the case on a microscopic level. To date, there has been no self-orienting, inherently in-plane oriented negative intrinsic birefringence films which are uniform on a microscopic level.

#### *Summary of the Invention*

In accordance with the present invention, there is provided a novel class of soluble polymers having a rigid rod backbone, which when used to cast films, undergo a self-orientation process whereby the polymer backbone becomes more or less aligned

parallel to the film surface. This in-plane orientation results in a film that displays negative birefringence.

It is another object of this invention to teach the ability to control the degree of in-plane orientation and thus, the magnitude of the negative birefringence by varying the backbone linearity and rigidity of polyesters, polyamides, poly(amide-imides) and poly(ester-imides).

It is yet another object of this invention to teach that by increasing the polymer backbone linearity and rigidity, the degree of in-plane orientation and associated negative birefringence can be increased, and that conversely, by decreasing the polymer backbone linearity and rigidity, the negative birefringence can be decreased.

It is still another object of this invention to teach the preparation of thin polymer films that display negative birefringence in excess of 0.2.

It is yet still another object of this invention to teach the preparation of thin polymer films that are essentially non-birefringent.

It is another object of this invention to teach the ability to control the magnitude of the negative birefringence of thin polymer films between zero and values in excess of 0.2 by adjusting the backbone linearity and rigidity of polyesters, polyamides, poly(amide-imides) and poly(ester-imides).

It is an object of this invention to provide homopolymers and copolymers which are soluble in non-toxic organic solvents, preferably mixed solvents of ketones and ethers, which are capable of forming thin films, e.g., by spin coating, which exhibit negative birefringence.

These and other objects of this invention will be evident when viewed in light of the drawings, detailed description and appended claims.

#### *Detailed Description of the Drawings*

The invention may take physical form in certain parts and arrangements of parts, a preferred embodiment of which will be described in detail in the specification and illustrated in the accompanying drawings which form a part hereof, and wherein:

Fig. 1 is a cross-sectional schematic side view of a twisted nematic, transmissive-type liquid crystal display;

Fig. 2 is an enlarged view of the multilayer portion of the display depicted in Fig. 1;

Fig. 3 is a perspective view of an alternative liquid crystal display;

Fig. 4 shows a display with both active and passive display areas;

5 Fig. 5 shows a liquid crystal cell used in the display of Fig. 4;

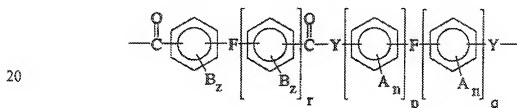
Fig. 6 shows a mask which is used in conjunction with the liquid crystal cell of Fig. 5;

Fig. 7 is an exploded perspective view of the various components of a liquid crystal display (LCD);

10 Fig. 8 is a color chart for the colors indicated by legend in Figures 4, 5, 6 and 7.

### *Detailed Description of the Invention*

The rigid rod polymers of this invention are selected from the class which consists of polyamides, polyesters, polyesterimides and polyamideimides, and  
15 copolymers thereof. Specifically, the repeating unit of the polyamides and polyesters can be shown to be of general formula (1):



(1)

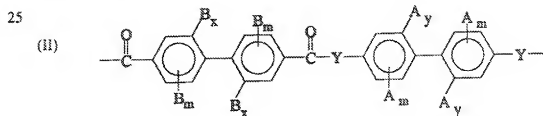
where each

25 F is selected from the group consisting of a covalent bond, a  $C_2$  alkenyl group, a halogenated  $C_2$  alkenyl group, a  $CH_2$  group, a  $C(CX_3)_2$  group wherein X is a halogen, viz. fluoride, chloride, iodide and bromide or hydrogen, a CO group, an O atom, a S atom, a  $SO_2$  group, a  $Si(R)_2$  group where R is a  $C_{1-3}$  alkyl group, a  $C_{1-3}$  halogenated alkyl, or a  $N(R)$  group  
30 group wherein R is as previously defined and further wherein F is in a

position either meta or para to the carbonyl functionality or to the Y group;

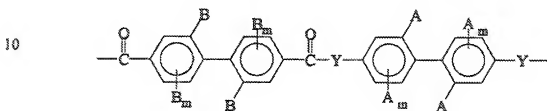
- B is selected from the group consisting of halogens, a  $C_{1-3}$  alkyl group, a  $C_{1-3}$  halogenated alkyl, phenyl, or substituted phenyl wherein the substituents on the phenyl ring include halogens,  $C_{1-3}$  alkyls,  $C_{1-3}$  halogenated alkyls and combinations thereof;
- n is an integer from 0 to 4;
- z is an integer from 0 to 3;
- A is selected from the group consisting of hydrogen, halogen,  $C_{1-3}$  alkyls,  $C_{1-3}$  halogenated alkyls, nitro, cyano, thioalkyls of  $C_{1-3}$ , alkoxy groups of OR wherein R is as previously defined, aryl or substituted aryl such as halogenated aryl,  $C_{1-9}$  alkyl esters,  $C_{1-12}$  aryl esters and substituted derivatives thereof,  $C_{1-12}$  aryl amides and substituted derivatives thereof;
- p is an integer from 0 to 3, and wherein when p is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F;
- q is an integer from 1 to 3, and wherein when q is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F;
- r is an integer from 0 to 3, and wherein when p is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F; and
- Y is selected from the group consisting of O and NH.

In a preferred embodiment, r and q will be one, and at least one of the biphenyl ring systems will be substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit of the polyamides and polyesters as shown in general formula (II):



wherein all groups are as previously defined, with the further limitation that F is a covalent linking bond in a para orientation to either the carbonyl or to the Y group and m is an integer from 0 to 3, preferably from 0 to 2 and further wherein x and y are integers from 0 to 1, with the provision that x and y cannot both be 0.

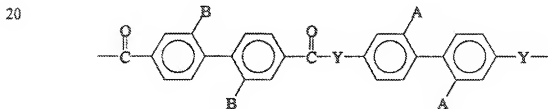
- 5 In a more preferred embodiment of the invention, both of the biphenyl ring systems will be substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit of the polyamides and polyesters as shown in general formula (III):



(III)

- 15 wherein all substituents are as defined previously and m is an integer from 0 to 2.

In a most preferred embodiment of the invention, the biphenyl ring systems will each have a single pair of substituents thereupon, thereby rendering the repeating unit of the polyamides and polyesters as shown in general formula (IV):



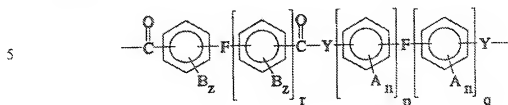
- 25 (IV).

While the discussion has focused on polyamides and polyesters, there is no need to limit the invention to such. In fact, the class of polymers which includes poly(amide-imides) and poly(ester-imides) would equally be envisioned to perform in a satisfactory manner. Specifically, the poly(amide-imides) which are included within

30 the scope of this invention are the reaction product of a diacid and a diamine or of a

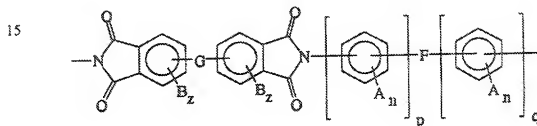
10

diacid and a diol thereby forming the polyamide or polyester repeat unit shown in general formula (I)



(I)

10 wherein all groups are as defined previously, and the reaction product of a dianhydride and a diamine thereby forming the polyimide repeat unit either as shown in general formula (V)



20

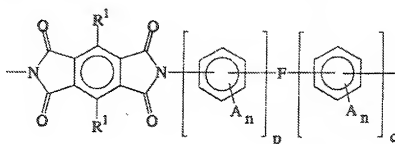
(V)

wherein all groups are as defined previously and further wherein

25 G is selected from the representative and illustrative group consisting of a covalent bond or linking bond, a CH<sub>2</sub> group, a C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub> group wherein X is a halogen, viz. fluoride, chloride, iodide and bromide or hydrogen, a CO group, an O atom, a S atom, a SO<sub>2</sub> group, a Si(R)<sub>2</sub> group where R is a C<sub>1-3</sub> alkyl group, a C<sub>1-3</sub> halogenated alkyl, or a N(R) group wherein R is as previously defined and further wherein G is in a position either γ or δ to a carbonyl functionality;

11

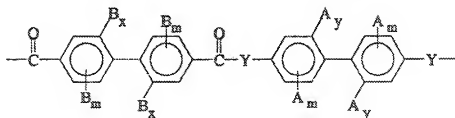
or the reaction product of a dianhydride and a diamine thereby forming the polyimide repeat unit shown in general formula (VI)



(VI)

wherein  $R^1$  is a substituent selected independently from the group consisting of H, phenyl, alkylated phenyl wherein the alkyl group is selected from  $C_{1-20}$ , halogenated phenyl,  $C_{1-20}$  alkyl and  $C_{1-20}$  halogenated alkyl.

15 In a preferred embodiment,  $r$  and  $q$  will be one, and at least one of the biphenyl ring systems will be substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit of the polyamides and polyesters as shown in general formula (II):



(II)

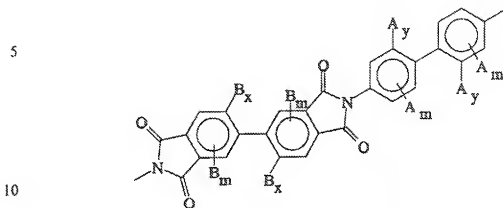
wherein all groups are as previously defined, with the further limitation that  $F$  is a covalent linking bond in a para orientation to either the carbonyl or to the  $Y$  group and  $m$  is an integer from 0 to 3, preferably from 0 to 2 and further wherein  $x$  and  $y$  are integers from 0 to 1, with the provision that  $x$  and  $y$  cannot both be 0, and wherein at

30 least one of the biphenyl ring systems will be substituted in the 2 and 2' positions,



12

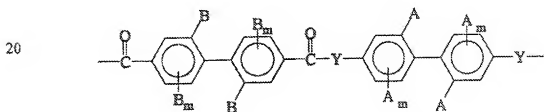
thereby rendering the repeating unit of the polyimide repeat unit as shown in general formula (VII)



(VII)

with the same limitations on x and y.

- 15 In a more preferred embodiment of the invention, both of the biphenyl ring systems will be substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit of the polyamides and polyesters as shown in general formula (III):

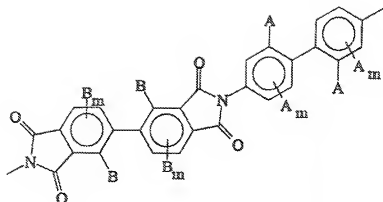


(III)

- 25 wherein all substituents are as defined previously and wherein the polyimide repeat unit is substituted in the 2 and 2' positions thereby rendering the general formula (VIII)

13

5

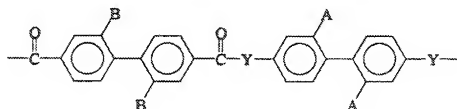


10

(VIII).

In a most preferred embodiment of the invention, the biphenyl ring systems will each have a single pair of substituents thereupon, thereby rendering the repeating unit of the polyamides and polyesters as shown in general formula (IV):

15



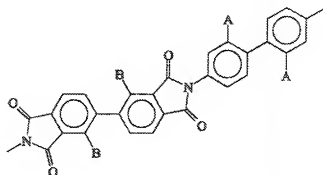
20

(IV)

and wherein the polyimide repeat unit is as shown in general formula (IX)

25

(IX).

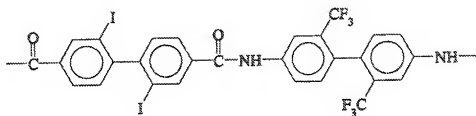


*Examples*

The invention will be better understood by reference to the following illustrative and non-limiting representative examples which show the preparation of rigid rod polymers which are soluble in organic solvents.

5 **Example #1**

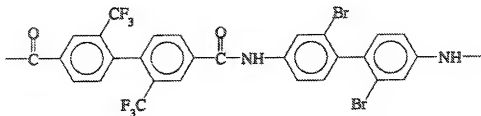
*Preparation of homopolyamide of 2,2'-diiodo-4,4'-biphenyldicarbonyl chloride and 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl.*



- The following quantities of reactants were added to a 100 ml, four-necked flask, equipped with a mechanical stirrer, nitrogen inlet tube and  $\text{CaCl}_2$  drying tube:
- 10 2.49 g of  $\text{LiCl}$ ; 0.9616 g (3.0 mmol) of 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl; 30 ml of NMP; and 35 ml of tetramethylurea. The mixture was stirred at  $40^\circ\text{C}$  until all of the solid material dissolved. The solution was then cooled to  $-5^\circ\text{C}$  and 1.5927 g (3.0 mmol) of 2,2'-diiodo-4,4'-biphenyldicarbonyl chloride was added to the solution. The mixture was stirred at  $0^\circ\text{C}$  for 1 hr with subsequent
- 15 warming to  $75^\circ\text{C}$ . This temperature was maintained for 18 hr. The solution was cooled to ambient temperature and poured into 1 L of ice water. The resulting polyamide was filtered, washed twice with water, followed by a methanol wash and final drying at  $90^\circ\text{C}$  for 18 hours.

**Example #2**

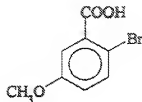
*Preparation of homopolyamide of 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldicarbonyl chloride and 2,2'-dibromo-4,4'-diaminobiphenyl*



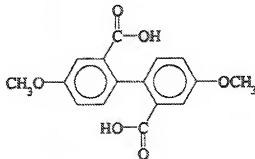
The following quantities of reactants were added to a 100 ml, four-necked  
5 flask, equipped with a mechanical stirrer, nitrogen inlet tube and CaCl<sub>2</sub> drying tube:  
2.40 g of LiCl; 1.1630 g (3.4 mmol) of 2,2'-dibromo-4,4'-diaminobiphenyl; 30 ml of  
NMP; and 30 ml of tetramethylurea. The mixture was stirred at 40°C until all of the  
solid material dissolved. The solution was then cooled to -5°C and 1.4114 g (3.4  
mmol) of 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldicarbonyl chloride was added to the  
10 solution. The mixture was stirred at 0°C for 1 hr with subsequent warming to 75°C.  
This temperature was maintained for 18 hr. The solution was cooled to ambient  
temperature and poured into 1 L of ice water. The resulting polyamide was filtered,  
washed twice with water, followed by a methanol wash and final drying at 90°C for 18  
hours.

**Example #3***Preparation of 2-bromo-5-methoxybenzoic acid*

To a three-necked flask equipped with a mechanical stirrer and condenser, 100 g of anisic acid and 600 ml of glacial acetic acid were added. A solution of 106 g of bromine in 300 ml of acetic acid was added, followed by the addition of water. The mixture was heated to boiling and allowed to cool. Approximately 130 g of 2-bromo-5-methoxybenzoic acid was obtained as fine needle crystals.

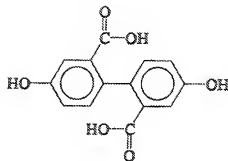
**Example #4***Preparation of 4,4'-dimethoxydiphenic acid*

A solution of 130 g of 2-bromo-5-methoxybenzoic acid, 400 ml of methanol, and 9 ml of sulfuric acid was heated at reflux for 4 hours. Rotary evaporation was used to remove the methanol from the system. Ether was used to dissolve the oily residue and the resulting solution was washed with water and dried with magnesium sulfate. The residual ether was evaporated on a rotary evaporator to obtain an oily-white powder-like compound, which was dissolved in 100 ml of NMP. The solution was added to a 500 ml three-necked flask, equipped with a mechanical stirrer and condenser and containing 60 g of activated copper bronze. The mixture was heated at reflux for 4 hours and filtered hot. After the filtrate was allowed to cool, it was poured into a large quantity of water resulting in a black precipitate. The precipitate was dissolved in 500 ml of a 5N NaOH aqueous solution and heated at reflux for 6 hours, followed by filtration and neutralization with HCl. The precipitate that formed was collected by filtration and recrystallized from an ethanol/water mixture containing active charcoal to afford 60 g of 4,4'-dimethoxydiphenic acid.

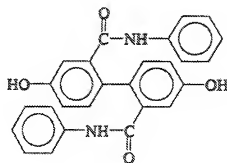


**Example #5***Preparation of 4,4'-dihydroxydiphenic acid*

- The following reactants, 9.06 g of 4,4'-dimethoxydiphenic acid, 100 ml of glacial acetic acid and 50 g of 48% HBr were heated at reflux for 12 hours. After most of the solvent had been distilled off, water was added and the solution heated to dissolve the solid residue. The solution was decolorized twice using active charcoal and cooled to yield 7.5 g of white 4,4'-dihydroxydiphenic acid.

**Example #6***Preparation of 2,2'-bis(phenyl carboxamide)biphenyl-4,4'-diol*

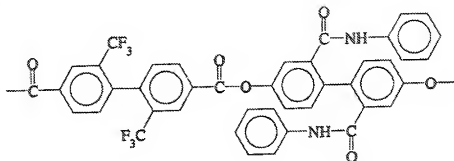
- 4,4'-Dihydroxydiphenic acid (5.56 g) was dissolved in 20 ml of acetic anhydride containing a few drops of sulfuric acid and heated at 60°C for 30 minutes. The resulting solution was poured into 300 ml of water to afford a white precipitate, which was filtered, dried and used without further purification.



- The 4,4'-diacetoxydiphenic acid was heated with 40 ml of thionyl chloride and a few drops of DMF at reflux for 6 hours. The thionyl chloride was distilled off to obtain an oily product to which was added 50 ml of chloroform, 8 g of pyridine and 10 g of aniline. After the solution was stirred at ambient temperature for 8 hours, 200 ml of chloroform was added. The resulting solution was washed twice with water and dried with  $\text{MgSO}_4$ . The chloroform was removed on a rotary evaporator and the oily product was heated at reflux with 50 ml of a 2N NaOH aqueous solution. The alkaline solution was neutralized with HCl. The precipitate that formed was collected, dried and recrystallized from methanol to afford ~5 g of 2,2'-bis(phenyl carboxamide)biphenyl-4,4'-diol.

**Example #7**

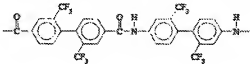
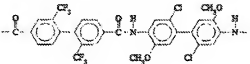
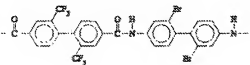
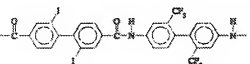
*Preparation of homopolyester of 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldicarbonyl chloride and 2,2'-bis(phenyl carboxamide)biphenyl-4,4'-diol*



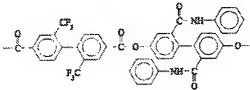
To a 100 ml three-necked flask equipped with a mechanical stirrer and a nitrogen inlet, were added: 1.5256 g (3.59 mmol) of 2,2'-bis(phenyl carboxamide)biphenyl-4,4'-diol, 1.4920 g (3.59 mmol) of 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldicarbonyl chloride, 30 ml of 1,1',2,2'-tetrachloroethane and 2 ml of pyridine under nitrogen. The solution was stirred and heated at 100°C for 24 hours. The solution was cooled to room temperature and poured into 500 ml of methanol. The resulting fibrous precipitate was collected by filtration and reprecipitated from chloroform with methanol, with one additional reprecipitation from DMF with water.

Specifically, Table I illustrates the wide variety of rigid rod polymers and copolymers that can be used to prepare with negative birefringent films without the need of having to resort to either uniaxial or biaxial stretching to achieve the necessary orientation for birefringence. The preparative techniques described in Examples #1 and #2 can be used for the first four entries in the table, and the preparative techniques described in Examples #3-7 can be used for the last entry in the table.

Table 1  
Negative Birefringent Films

Repeat Unit	$n_{  }$	$n_{\perp}$	$\Delta n$
	1.574	1.506	0.068
	1.633	1.566	0.077
	1.635	1.578	0.057
	1.658	1.595	0.063



Repeat Unit	$n_1$	$n_2$	$\Delta n$
	1.609	1.574	0.035

### Discussion

While broad generalities, associated with structural effects on solubility are impossible, the majority of approaches have included: (1) incorporation of flexible or non-symmetrical, thermally-stable linkages in the backbone; (2) the introduction of large polar or non-polar substituents along the polymer backbone; and (3) the disruption of symmetry and recurrence regularity through the polymer backbone. The use of substitution in the 2 and 2' positions results in twisted polymer backbones that do not pack well in the solid state.

Additionally, the making of films is also well-known in the art, and for example, would include the preparative steps of preparing an approximately 2-12 weight percent solution of one of the polyimides in a solvent which is filtered, and a thin film cast onto a substrate with for example, a doctors knife, and the solvent allowed to evaporate, or by a spin coating technique at between 500 - 2,000 rpm. It is appreciated that other techniques are known in the art.

Typical effective solvents used in the above film-making process would include at least phenolics, and preferably polar aprotic solvents, and most preferably ketones and ethers. The list provided is merely illustrative of a great many other solvents which are applicable to the instant invention.

The film is typically dried under reduced pressure for one hour at  $\sim 80^\circ\text{C}$ , ramped to  $\sim 100^\circ\text{C}$  for an additional two hours, followed by heating the sample at

~150°C for an additional five hours. It is well-known in the art that the times and temperatures used in the above illustrative example are dependent upon the composition of the synthesized rigid rod polyester, polyamide, poly(ester-imide) or poly(amide-imide) and the conditions would be adjusted accordingly.

5

*Liquid Crystal Compensator*

Fig. 1 is a cross-sectional schematic side view of a twisted nematic, transmissive type normally white liquid crystal display (LCD) constructed according to the teachings of U.S. 5,196,953, which is hereinby fully incorporated by reference. The display includes a polarizer layer 52, and an analyzer layer 46, between which is  
10 positioned a liquid crystal layer 44, consisting of a liquid crystal material in the nematic phase. The polarizer and the analyzer, as is indicated by the symbols 48 (representing a polarization direction in the plane of the drawing) and 41 (representing a polarization direction orthogonal to the plane of the drawing), are oriented with their polarization directions at 90° to one another, as is the case for a normally white  
15 display. A first transparent electrode 15 and a second transparent electrode 14 are positioned adjacent to opposite surfaces of the liquid crystal layer so that a voltage can be applied, by means of a voltage source 16, across the liquid crystal layer. The liquid crystal layer is in addition sandwiched between a pair of glass plates 18 and 20. The inner surfaces of the glass plates 18 and 20, which are proximate to the liquid crystal  
20 layer 44, are physically treated, as by buffing. Substrates 22 and 24 provide support structure for the aforementioned layers of the display.

As is well-known in the LCD art, when the material of the liquid crystal layer 44 is in the nematic phase and the inner surfaces of the plates 18 and 20 (the surfaces adjacent to the layer 44) are buffed and oriented with their buffed directions  
25 perpendicular, the director  $n$  of the liquid crystal material, absent any applied electrical voltage, will tend to align with the buffing direction in the regions of the layer proximate each of the plates 18 to the second major surface adjacent to the plate 20. Consequently, in the absence of an applied electric field, the direction of polarization of incoming polarized light will be rotated by 90° in travelling through the liquid

crystal layer. When the glass plates and the liquid crystal layer are placed between crossed polarizers, such as the polarizer 48 and the analyzer 41, light polarized by the polarizer 48 and traversing the display, as exemplified by the light ray 26, will thus be aligned with the polarization direction of the analyzer 41 and therefore will pass  
5 through the analyzer. When a sufficient voltage is applied to the electrodes 18 and 20, however, the applied electric field causes the director of the liquid crystal material to tend to align parallel to the field. With the liquid crystal material in this state, light passed by the polarizer 48, as illustrated by the light ray 28, will be extinguished by the analyzer 41. Thus an energized pair of electrodes will produce a dark region of the  
10 display, while light passing through regions of the display which are not subject to an applied field will produce illuminated regions. As is well-known in the LCD display art, an appropriate pattern of electrodes, activated in selected combinations, can be utilized in this manner to display alphanumeric or graphic information.

A multilayer thin film compensator 30 is positioned in the display between the  
15 polarizer layer and the analyzer layer to enhance the viewing properties of a liquid crystal display over a wide range of viewing angles. The compensator includes a first series of layers having a first refractive index which alternate with a second series of layers having a second refractive index. The values of the first and second refractive indices, as well as the thicknesses of the layers in the first and the second series, are  
20 chosen such that the phase retardation of the multilayer is equal in magnitude but opposite in sign to the phase retardation of the liquid crystal layer. An enlarged view of the multilayer 30 is depicted in a cross-sectional side view in Fig. 2. This view shows a first series 32, 34, 36 ... of layers having a first thickness  $d_1$ , and a second series 38, 40, 42 ... of layers having a second thickness  $d_2$ . As those skilled in the art  
25 of optical thin films will appreciate, in order to effectively illustrate the concept of this invention, the thicknesses of the layers are exaggerated relative to the dimensions of an actual multilayer, as indicated by the dashed lines in the middle of the multilayer.

Although the preferred embodiment illustrated here includes a multilayer compensator having two series of alternating layers comprising a first and a second

optical material, those skilled in the art will recognize that the concept of a multilayer compensator applies as well to more complex multilayers including periodic layer structures of three or more materials, as well as multilayers in which the different layers of a particular material vary in thickness. Furthermore, the inventive concept is applicable to reflective as well as transmissive type liquid crystal displays.

What has heretofore not been recognized is that within compensator 30, the composition of the negative birefringent thin film layer can be the polymers of the instant invention, which can be custom-tailored to a desired negative birefringent value, and do not need to resort to the use of stretching to achieve the desired orientation, and additionally need not be comprised of an inorganic birefringent crystal, such as sapphire.

Another type of liquid crystal display which can benefit from this invention is the supertwist nematic cell, which exhibits voltage response characteristics allowing it to be addressed by simple multiplexing, thereby avoiding the expense and manufacturing difficulty associated with active matrix addressing. The supertwist configuration is achieved by doping the nematic liquid crystal material with a chiral additive which gives the cell  $270^\circ$  of total twist. Supertwist nematic cells are typically used in the normally black configuration, often employing the compensation techniques described above for normally black displays. Such cells, however, can also be operated in the normally white mode and such normally white supertwist displays would also benefit from the addition of the multilayer compensator of this invention for field of view enhancement. Moreover, the compensation scheme of this invention is broadly applicable to any liquid crystal display which employs a homeotropically aligned state as part of its operation. Other types of liquid crystal displays, such as for example, ferroelectric, can be improved with this invention by acquiring a wider field of view in the aligned state which exhibits C-axis symmetry.

In an alternative embodiment of this invention, Fig. 3 shows a perspective view of a liquid crystal display (LCD) constructed according to the teachings of U.S. 5,138,474, which is hereinby fully incorporated by reference. The display has a

structure that includes a liquid crystal cell 10 and films 7,8 having positive and negative intrinsic birefringence values respectively, and are held between two sheets of polarizing sheets 1,9 in an opposed configuration. Additionally liquid crystal cell 10 includes two sheets of substrates 2,6, two transparent electrodes 3,5, and a liquid crystal layer 4 held between the electrodes, and the films interposed between the liquid crystal cell and the polarizing sheet 9 which is provided on the side of an observer.

Once again, as previously, the negative intrinsic birefringent thin film layer need not be at least one uniaxially stretched film of a polymer having a negative intrinsic birefringence. Rather, the negative birefringent thin film layer can be the polymers of the instant invention, which can be custom-tailored to a desired negative birefringent value, and do not need to resort to the use of stretching to achieve the desired orientation.

While this invention has focused on active matrix displays, there is no need to limit the invention to such. In fact, the invention is equally applicable to liquid crystal displays which have both active and passive display areas, the active areas typically presented by selective energization of dichroic or other liquid crystal, and the passive areas being created by a mask. One such example of a display cell having both active and passive areas is that shown in U.S. 5,130,827, to Litton Systems, Inc., which is hereby fully incorporated by reference. Another such illustration of active and passive matrix components can be found in U.S. 5,128,782, which is also hereby fully incorporated by reference. Displays which incorporate fully passive display areas are also a part of this invention.

As discussed in U.S. 5,130,827, and shown in Fig. 4, a LCD with passive and active display areas is generally indicated by the reference numeral 70. The display includes an arcuate fixed element bar graph section 72 and a digital readout section 73, both of which are active matrix displays. The display further includes a parameter identification indicia 74, parameter units of measurement indicia 76 and bar indicia 78, all of which are passive. The particular display shown gives an indication of engine Inlet Turbine Temperature ("ITT") in °C. It will be understood that as the temperature

changes, both the arcuate bar graph section 72 and the digital readout section 73 will change as required in order to give an accurate indication of temperature. The passive display portions 74, 76, and 78 do not change. Both the active portions 72 and 73 and passive portions 74, 76, and 78 of the display are illuminated by a rear light source

5 111, best seen in Fig. 7.

In Fig. 5, an LCD cell is generally designated by the reference numeral 80. As well known in the art, the cell comprises a front glass plate 81 and a rear glass plate 82, best seen in Fig. 7. The plates 81 and 82 are spaced from one another and a seal bead 83 between the two plates forms a closed cavity 84. The cavity 84 is filled with a  
10 dichroic liquid crystal mixture and a plurality of electrodes 86 are arranged in an arcuate bar graph pattern while a second plurality of electrodes 88 are arranged in three Figure 8 patterns. In use, the electrodes 86 are energized by means of traces 87 to give an arcuate bar graph readout of ITT, and the electrodes 88 are energized by means of traces 89 to give a numerical digital readout of ITT. The dichroic liquid is  
15 confined to the cavity 84 and creates an active area which is substantially less than the total area of the display.

The remaining portion of the display is a passive area 91 which is a substantial portion of the total area of the display. The passive area can be defined as that area of the display which is free of dichroic liquid. A second seal bead 93 is  
20 provided around the periphery of the display to secure the front and rear glass plates 81 and 82 together in order to provide a second cavity 94. It may be desirable in certain instances to fill the second cavity 94 with an index matching fluid to provide a display which is uniform in appearance both in the region of the index matching fluid and in the region of the two seal beads 83 and 93 which are often transparent. The  
25 use of an indexing matching fluid in the second cavity 94 is optional, however, and may be omitted if desired. In an alternate embodiment, the second cavity 94 may be filled with a colored light transmissive fluid to impart a color to the passive portion of the display.

Fig. 6 shows a mask generally designated by the reference numeral 100

which may be used with the LCD cell of Fig. 5. The mask comprises a rectangular cutout 101, an arcuate cutout 102, the indicia markings 74, 76, and 78, and an opaque background portion 106. The cutouts 101 and 102 are positioned to be in registration with the Fig. 5 elements 88 and the arcuate bar graph elements 86, respectively, of the LCD cell 80 shown in Fig. 7, when the mask 100 is placed against the front glass of the cell. The indicia markings 74, 76, and 78 are in registration with the passive area of the display beyond the perimeter of the closed cavity 84. Although some or all of the traces 87 and 89 may be in registration with the indicia markings 74, 76, and 78 of the mask, the traces are transparent as well known in the art; and accordingly, light from the rear light source 111 is able to pass through the passive area of the display and illuminate the indicia portions 74, 76, and 78. The indicia of the mask may be left clear or colored as desired. As an example, the numerical indicia 76 and the parameter identification indicia 74 may be white, the bar indicia 78 between points 96 and 97 may be green followed by thicker yellow indicia between points 97 and 98 and thicker red indicia between points 98 and 99. The opaque background area 106 of the mask may be black or any color desired as long as contrast is provided with the indicia portions 74, 76, and 78.

Fig. 7 is an exploded perspective view of an LCD dial indicator which has been removed from the housing 108. The mask 100 is positioned adjacent the front glass 81 of the LCD cell 80, and a translector 110 is positioned adjacent the rear glass 82. The translector 110 acts as a light diffuser for the LCD cell 80 in either a reflective mode in which light entering from the front of the LCD is reflected back through the LCD, or in a passive mode in which the translector 110 is a diffuser for one or more lamps 111 positioned behind the translector.

Although the mask 100 is shown positioned on the front surface of the LCD 80, it may also be positioned on the rear surface of the LCD between the display and the translector 110 as shown by the phantom outline 118. In either position, the mask blocks light from the translector 110 in those regions 106 which

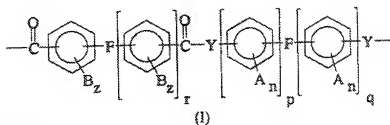
are opaque and allows light to pass through the indicia portions 74, 76, and 78 and through the cutout portions 101 and 102. The light from the translector 110 which appears in the cutouts 101 and 102 is additionally controlled by the dichroic liquid crystal contained within the central cavity 84. In this way the information appearing in  
5 the cutouts 101 and 102 may be changed while the information appearing in the indicia portions 74, 76, and 78 are unchangeable. Through the use of the invention, the same arcuate bar graph electrodes 86 and digital numerical electrodes 88 may be used with different masks 100 in order to provide different parameter presentations.

10       The invention has been described with reference to preferred and alternate embodiments. Obviously, modifications and alterations will occur to others upon the reading and understanding of the specification. It is intended to include all such modifications and alterations insofar as they come within the scope of the appended claims or the equivalents thereof.



*What is Claimed is:*

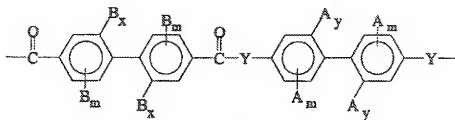
1. A negative birefringent film prepared from a rigid rod polymer wherein the polymer is selected from the group consisting of polyamide, polyester, poly(amide-imide) and poly(ester-imide) for use in crystal displays, the film having a negative birefringence of 0.001 to 0.2, wherein the negative birefringence of the film is determined by controlling the degree of in-plane orientation of the polymer by control of the backbone chain rigidity and linearity, the higher the rigidity and linearity of the polymer backbone, the larger the value of the negative birefringence of the polymer film.
2. The polymer of claim 1 wherein the polymer is selected from the group consisting of polyamide and polyester having a repeat unit of general formula (I):



where each

F is selected from the group consisting of a covalent bond, a  $C_2$  alkenyl group, a halogenated  $C_2$  alkenyl group, a  $CH_2$  group, a  $C(CX_2)_2$  group wherein X is a halogen, viz. fluoride, chloride, iodide and bromide or hydrogen, a CO group, an O atom, a S atom, a  $SO_2$  group, a  $Si(R)_2$  group where R is a  $C_{1-3}$  alkyl group, a  $C_{1-3}$  halogenated alkyl, or a  $N(R)$  group wherein R is as previously defined and further wherein F is in a position either meta or para to the carbonyl functionality or to the Y group;

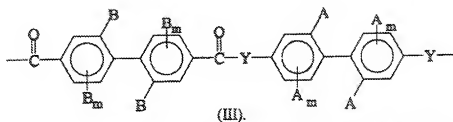
- B is selected from the group consisting of halogens, a  $C_{1-3}$  alkyl group, a  $C_{1-3}$  halogenated alkyl, phenyl, or substituted phenyl wherein the substituents on the phenyl ring include halogens,  $C_{1-3}$  alkyls,  $C_{1-3}$  halogenated alkyls and combinations thereof;
- n is an integer from 0 to 4;
- z is an integer from 0 to 3;
- A is selected from the group consisting of hydrogen, halogen,  $C_{1-3}$  alkyls,  $C_{1-3}$  halogenated alkyls, nitro, cyano, thioalkyls of  $C_{1-3}$ , alkoxy groups of OR wherein R is as previously defined, aryl or substituted aryl such as halogenated aryl,  $C_{1-9}$  alkyl esters,  $C_{1-12}$  aryl esters and substituted derivatives thereof,  $C_{1-12}$  aryl amides and substituted derivatives thereof;
- p is an integer from 0 to 3, and wherein when p is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F;
- q is an integer from 1 to 3, and wherein when q is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F;
- r is an integer from 0 to 3, and wherein when p is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F; and
- Y is selected from the group consisting of O and NH.
3. The polymer of claim 2 wherein r and q are one, and at least one of the biphenyl ring systems is substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit as shown in general formula (II):



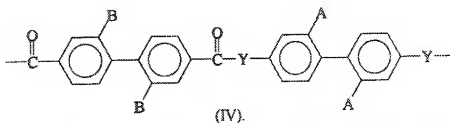
(II)

and wherein F is a covalent linking bond in a para orientation to either the carbonyl or to the Y group and m is an integer from 0 to 3, and further wherein x and y are integers from 0 to 1, with the provision that x and y cannot both be 0.

4. The polymer of claim 3 wherein m is an integer from 0 to 2.
5. The polymer of claim 4 wherein both of the biphenyl ring systems are substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit as shown in general formula (III)

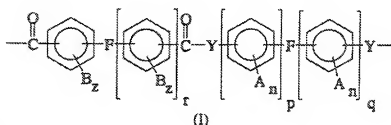


6. The polymer of claim 5 wherein the biphenyl ring systems will each have a single pair of substituents thereupon, thereby rendering the repeating unit of the polyamides and polyesters as shown in general formula (IV)



7. The polymer of claim 1 wherein the polymer is selected from the group consisting of poly(amide-imide) and poly(ester-imide) wherein a polyamide component of the poly(amide-imide) is the reaction product of a diacid and a diamine and wherein a polyester component of the poly(ester-imide) is the

reaction product of a diacid and a diol, the polyamide and polyester components having a repeat unit as shown in general formula (I)



where each

- F is selected from the group consisting of a covalent bond, a  $C_2$  alkenyl group, a halogenated  $C_2$  alkenyl group, a  $CH_2$  group, a  $C(CX_3)_2$  group wherein X is a halogen, viz. fluoride, chloride, iodide and bromide or hydrogen, a CO group, an O atom, a S atom, a  $SO_2$  group, a  $Si(R)_2$  group where R is a  $C_{1-3}$  alkyl group, a  $C_{1-3}$  halogenated alkyl, or a  $N(R)$  group wherein R is as previously defined and further wherein F is in a position either meta or para to the carbonyl functionality or to the Y group;
- B is selected from the group consisting of halogens, a  $C_{1-3}$  alkyl group, a  $C_{1-3}$  halogenated alkyl, phenyl, or substituted phenyl wherein the substituents on the phenyl ring include halogens,  $C_{1-3}$  alkyls,  $C_{1-3}$  halogenated alkyls and combinations thereof;
- n is an integer from 0 to 4;
- z is an integer from 0 to 3;
- A is selected from the group consisting of hydrogen, halogen,  $C_{1-3}$  alkyls,  $C_{1-3}$  halogenated alkyls, nitro, cyano, thioalkyls of  $C_{1-3}$ , alkoxy groups of OR wherein R is as previously defined, aryl or substituted aryl such as halogenated aryl,  $C_{1-6}$  alkyl esters,  $C_{1-12}$

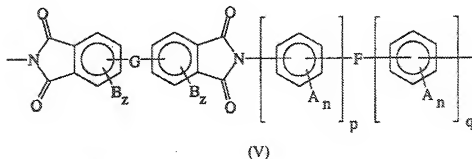
aryl esters and substituted derivatives thereof,  $C_{1-12}$  aryl amides and substituted derivatives thereof;

p is an integer from 0 to 3, and wherein when p is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F;

q is an integer from 1 to 3, and wherein when q is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F;

r is an integer from 0 to 3, and wherein when p is greater than 1, the linking group between benzyl or substituted benzyl groups is F; and

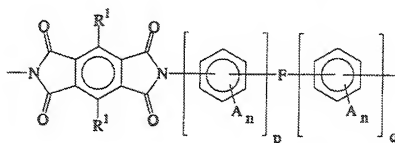
Y is selected from the group consisting of O and NH, and wherein a polyimide component is selected from the group consisting of (1) the reaction product of a dianhydride and a diamine thereby forming the polyimide repeat unit shown in general formula (V)



and further wherein

G is selected from the group consisting of a covalent bond or linking bond, a  $CH_2$  group, a  $C(CX)_2$  group wherein X is a halogen, viz. fluoride, chloride, iodide and bromide or hydrogen, a CO group, an O atom, a S atom, a  $SO_2$  group, a  $Si(R)_2$  group

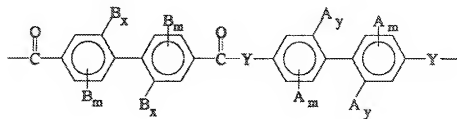
where R is a  $C_{1-3}$  alkyl group, a  $C_{1-3}$  halogenated alkyl, or a N(R) group wherein R is as previously defined and further wherein G is in a position either  $\gamma$  or  $\delta$  to a carbonyl functionality; and (2) the reaction product of a dianhydride and a diamine thereby forming the polyimide repeat unit shown in general formula (VI)



(VI)

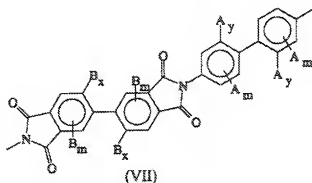
wherein  $R^1$  is a substituent selected independently from the group consisting of H, phenyl, alkylated phenyl wherein the alkyl group is selected from  $C_{1-3}$ , halogenated phenyl,  $C_{1-20}$  alkyl and  $C_{1-20}$  halogenated alkyl.

8. The polymer of claim 7 wherein r and q are one for the polyamide and polyester components, and at least one of the biphenyl ring systems is substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit as shown in general formula (II):



(II)

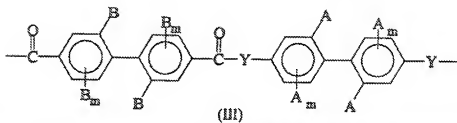
and wherein F is a covalent linking bond in a para orientation to either the carbonyl or to the Y group and m is an integer from 0 to 3, and further wherein x and y are integers from 0 to 1, with the provision that x and y cannot both be 0 and wherein for the polyimide component, the at least one of the biphenyl ring systems will be substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit of the polyimide repeat unit as shown in general formula (VII)



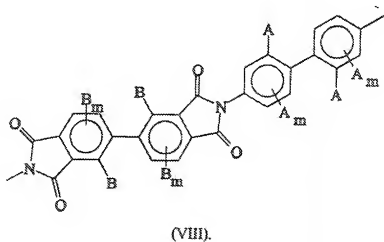
with the same limitations on x and y.

9. The polymer of claim 8 wherein m is an integer from 0 to 2.

10. The polymer of claim 9 wherein both of the biphenyl ring systems for the polyamide and polyester components are substituted in the 2 and 2' positions, thereby rendering the repeating unit as shown in general formula (III)

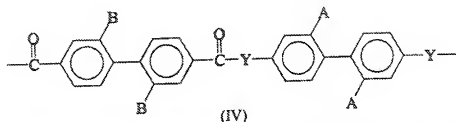


and wherein the polyimide component repeat unit is substituted in the 2 and 2' positions thereby rendering the general formula (VIII)

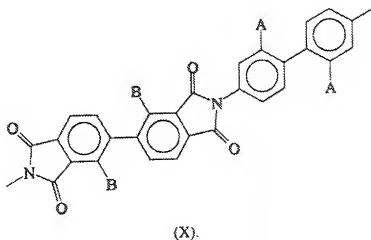


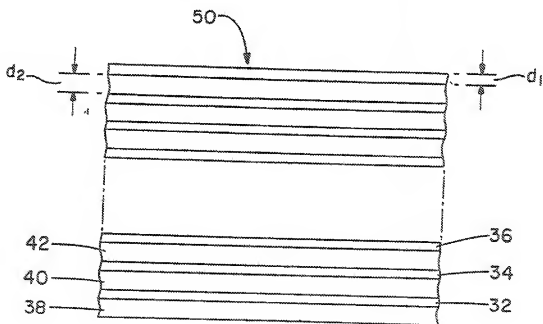
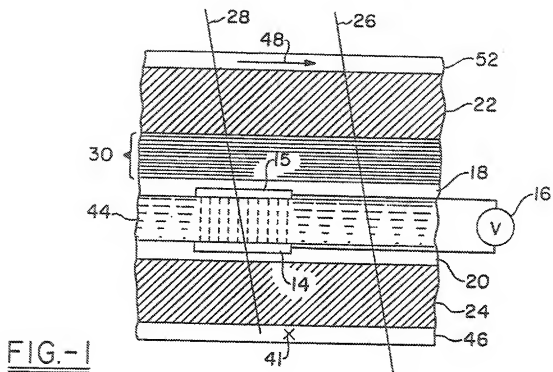


11. The polymer of claim 10 wherein the biphenyl ring systems of the polyester and polyamide components each have a single pair of substituents thereupon, thereby rendering the repeating unit as shown in general formula (IV)

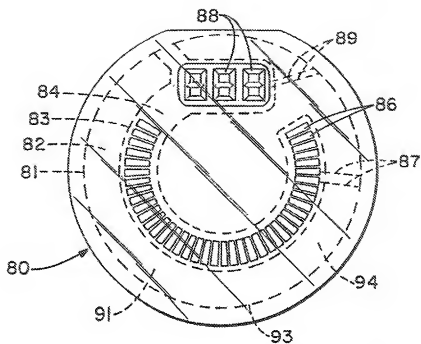
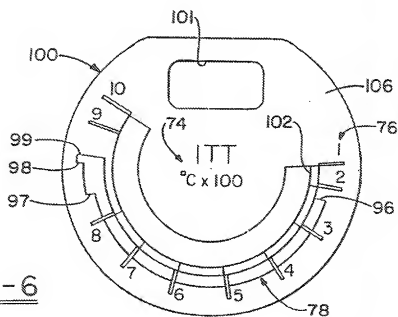


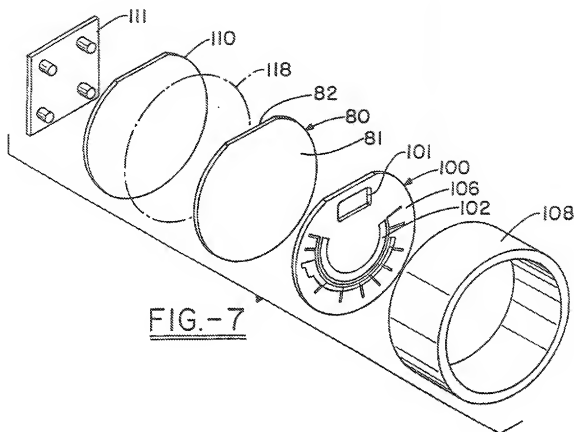
and wherein the polyimide component repeat unit is substituted in the 2 and 2' positions thereby rendering the repeating unit as shown in general formula (IX)







FIG.-5FIG.-6

FIG.-7

Y = YELLOW  
R = RED  
B = BLACK  
G = GREEN

FIG.-8